

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXII.

---

*I. Ueber Kältemischungen; von Fr. Rüdorff.*

---

1. **E**rst seit der Mitte des sechzehnten Jahrhunderts ist es bekannt, daß man durch gewisse physikalische und chemische Processe eine Temperaturerniedrigung erzeugen kann. Im Jahre 1550 machte ein in Rom lebender Arzt Blasius Villafranca darauf aufmerksam, daß man das Wasser durch Auflösen von Salpeter abkühlen könne, und 1607 beobachtete Latinus Trancredus, daß eine Mischung von Schnee und Salpeter eine noch niedrigere Temperatur zeige. Kurz darauf stellten Andere und namentlich Boyle Versuche mit verschiedenen Salzen an, und erzeugten mit Hilfe dieser Mischungen kleine Mengen Eis. Seit jener Zeit sind ähnliche Versuche von verschiedenen Beobachtern wiederholt, es wurden sowohl die Mengenverhältnisse der mit Schnee oder Eis vermischten Salze, als auch die Temperatur der angewandten Materialien variirt. Das am häufigsten untersuchte Gemisch war das aus Kochsalz und Schnee. Indessen so zahlreiche Versuche über diesen Gegenstand vorliegen, so stimmen doch kaum zwei Beobachter in ihren Angaben überein. So zum Beispiel schwanken die Angaben über die durch eine Mischung von Kochsalz mit Schnee zu erzielende Temperaturerniedrigung zwischen  $-17^{\circ},0$  und  $-21^{\circ},5$  C.

In Folge der von mir früher <sup>1)</sup> angestellten Versuche über das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen, habe ich einige jener Versuche wiederholt und werde im Folgenden die Beziehungen auseinandersetzen, welche zwischen diesen und meinen früheren Versuchen stattfinden.

1) Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 63 und Bd. CXVI, S. 55.

2. Der Grund weshalb beim Vermischen eines Salzes mit Schnee die Temperatur dieser Mischung unter die mittlere Temperatur der angewandten Substanzen sinkt, ist ohne Frage die Veränderung des Aggregatzustandes beider Stoffe, beide werden aus festen Körpern flüssige, es entsteht eine Salzlösung. Deshalb bin ich bei Anstellung der folgenden Versuche von der Ansicht ausgegangen, daß man die vortheilhafteste Mischung aus einem bestimmten Salz mit Schnee erhalten wird, wenn man diese in den Gewichtsverhältnissen zusammen bringt, in welchen sie sich gerade zu einer bei niedriger Temperatur gesättigten Lösung vereinigen können.

Zu den von mir angestellten Versuchen wurden die Salze fein gepulvert und mit möglichst lockerem, feinkörnigem Schnee so innig und rasch als möglich vermischt. Der Schnee hatte eine Temperatur von ungefähr  $-1^{\circ}\text{C.}$  und die Salze wurden auf nahe dieselbe Temperatur gebracht. Die Mischung geschah in einer Porcellanschale, welche ebenfalls vorher unter  $0^{\circ}\text{C.}$  abgekühlt war und die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, mit welchem man die Mischung umführte. Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Temperaturen, welche beim Vermischen von 100 Gewichtstheilen Schnee mit der nebenstehenden Menge Salz, mit welcher sie sich zu einer bei der niedrigen Temperatur gesättigten Lösung verbinden, erzielt wurden.

Salze.	Mit 100 Schnee wurden gemengt.	Temp. der Mischung.
Schwefelsaures Kali	10	$-1^{\circ},9\text{ C.}$
Koblen-saures Natron krystallisirt	20	$-2,0\text{ „}$
Salpetersaures Kali	13	$-2,85\text{ „}$
Chlorkalium	30	$-10,9\text{ „}$
Chlorammonium	25	$-15,4\text{ „}$
Salpetersaures Ammon	45	$-16,75\text{ „}$
Salpetersaures Natron	50	$-17,75\text{ „}$
Chlornatrium	33	$-21,3\text{ „}$

Die in dieser Tabelle angegebenen Zahlen sind das Resultat sehr zahlreicher Beobachtungen; die mit demselben

Salz angestellten Versuche wichen um weniger als  $0^{\circ},1$  C. von einander ab. Die absoluten Mengen Salz und Schnee, welche mit einander vermischt wurden, betrugten meistens zusammen gegen 500 Grm., doch gaben auch kleinere und sehr viel größere Mengen stets dieselben Temperaturen.

3. Die durch eine Mischung von Schnee mit einem Salze erzielte Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung dieses Salzes herabgehen, denn sollte die Temperatur unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sinken, so würde sich sofort Eis ausscheiden und sich dadurch die Temperatur bis zum Gefrierpunkt der gesättigten Lösung erhöhen, wie dieses bei allen Lösungen der Fall ist, welche ich früher <sup>1)</sup> überkälte genannt habe. Es muß aber auch durch die Mischung eines Salzes mit Schnee genau dieselbe Temperatur erzeugt werden, bei welcher die gesättigte Lösung dieses Salzes gefriert. Denken wir uns, dass eine Quantität Schnee plötzlich flüssig würde, so müßte sich dadurch, wenn von außen gar keine Wärme zugeführt noch entzogen würde, die Temperatur des entstehenden Wassers um  $79^{\circ}$  C. erniedrigen, da ja die latente Wärme des Eises  $79$  ist. Es ist aber unmöglich reines Eis in Wasser von niedrigerer Temperatur als  $0^{\circ}$  zu verwandeln. Anders aber verhält sich, wenn wir durch ein zugesetztes Salz dem entstehenden Wasser die Eigenschaft ertheilen sich weit unter  $0^{\circ}$  abkühlen zu lassen. Wir würden deshalb durch Verflüssigung des Schnees jede Temperaturerniedrigung erzielen können, wenn wir demselben nur eine Substanz darbieten könnten, mit welcher das Wasser verbunden, sich zu dieser Temperatur abkühlen ließe. Sehen wir ab von der absoluten Wärmemenge, welche nöthig ist, um das Gemisch von Salz mit Schnee flüssig zu machen, so kann man die durch eine Kältemischung erzielte Temperaturerniedrigung als wesentlich von der Verflüssigung des Schnees herührend betrachten, das zugesetzte Salz wirkt dann nur in sofern, als es dem Wasser die Möglichkeit gewährt, sich

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 57.

bis zu niedriger Temperatur abkühlen zu lassen. Beim Vermischen von Salz mit Schnee tritt in Folge einer Anziehungskraft zwischen beiden eine Verflüssigung beider Substanzen ein und dadurch wird sich die Temperatur so weit als möglich, das heisst bis zu der Temperatur erniedrigen, bei welcher die Anziehung zwischen Salz und Wasser gleich Null ist und diese ist der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung, bei welcher dieselbe in Eis und Salz zerfällt. Es kann hierbei nur so viel Salz und Schnee flüssig werden, als nöthig ist, um die ganze Masse auf diese Temperatur abzukühlen, in dem Maasse aber als von Aussen Wärme zugeführt wird, wird eine neue Menge Salz und Schnee flüssig und dadurch die Masse auf derselben niedrigen Temperatur erhalten. Es kann hierbei aber nur eine gesättigte Lösung entstehen, denn eine Uebersättigung der Lösung wird durch die Gegenwart von Salz verhindert, das Entstehen einer nicht gesättigten Lösung ist aber deshalb unmöglich, weil durch die Verflüssigung einer weitem Menge Schnee die Temperatur unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sinken müßte, welche Ueberkältung durch die Gegenwart von Schnee vermieden wird. Es versteht sich hierbei ganz von selbst, dafs die Temperatur dieser Mischung eine ebenso constante ist, wie die des schmelzenden Schnees, das Salz bewirkt nur eine Schmelzung des Schnees bei niedrigerer aber constanter Temperatur.

Um die Uebereinstimmung, welche die Temperatur einer Mischung von Schnee und Salz mit dem Gefrierpunkt der gesättigten Lösung dieses Salzes zeigt, einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, habe ich den Gefrierpunkt einiger gesättigten Salzlösungen bestimmt. Die Lösungen wurden bei gewöhnlicher Temperatur durch längeres Schütteln mit festem Salz gesättigt, dann bis zu einer Temperatur abgekühlt, welche ungefähr 2 bis 3° über dem vorher annähernd ermittelten Gefrierpunkt der gesättigten Lösung lag. Es schied sich eine gröfsere oder geringere Menge Salz aus, von welchem die klare überstehende Lösung abgegossen wurde. Diese Lösung wurde nun in einer Kälte-



mischung zum Gefrieren gebracht und die Temperatur der gefrierenden Lösung in der sich neben dem Eis auch Salz ausschied unter Umrühren mit einem Thermometer bestimmt. Bei den Lösungen von Kochsalz, salpetersaurem Natron, salpetersaurem Ammon wandte ich als umgebende Kältemischung Salzsäure mit Schnee an, welche je nach der Menge des zugesetzten Schnees eine Temperaturerniedrigung bis gegen  $-35^{\circ}\text{C.}$  zeigte. Bei den übrigen Lösungen diente ein Gemenge aus Kochsalz und Schnee oder auch eine Mischung aus Schnee mit concentrirter Kochsalzlösung. Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Beobachtungen wurden zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Lösungen desselben Salzes wiederholt, aber stets Werthe gefunden, welche bis auf  $0^{\circ},1\text{C.}$  mit einander übereinstimmten.

Gesättigte Lösung von:	Gefriert bei:
Schwefelsaurem Kali	$-1^{\circ},9\text{C.}$
Kohlensaurem Natron	$-2^{\circ},0\text{ "}$
Salpetersaurem Kali	$-2^{\circ},85\text{ "}$
Chlorkalium	$-10^{\circ},85\text{ "}$
Chlorammonium	$-15^{\circ},4\text{ "}$
Salpetersaurem Ammon	$-16^{\circ},75\text{ "}$
Salpetersaurem Natron	$-17^{\circ},75\text{ "}$
Chlornatrium	$-21^{\circ},3\text{ "}$
Phosphorsaurem Natron	$-0^{\circ},45\text{ "}$
Schwefelsaurem Natron	$-1^{\circ},15\text{ "}$
Schwefelsaurem Kupferoxyd	$-2^{\circ},0\text{ "}$
Chlorbarium	$-8^{\circ},7\text{ "}$
Neutr. chromsaurem Kali	$-12^{\circ},5\text{ "}$

Außer den zu Kältemischungen benutzten Salzen habe ich in vorstehender Tabelle noch von einigen anderen Salzen den Gefrierpunkt ihrer gesättigten Lösungen mitgetheilt, ein Gemenge dieser Salze mit Schnee wird gewiß genau die Temperatur der gefrierenden gesättigten Lösung zeigen, wie dieses bei den untersuchten Salzen der Fall ist.

4. Bei Anstellung dieser Versuche ist es aber uner-

läßlich, daß man der zu untersuchenden Lösung von vornherein ein Körnchen des aufgelösten Salzes und ebenso etwas Eis zusetzt, um sowohl eine Uebersättigung als Uebersättigung der Lösung zu verhüten. Welchen Einfluß das Unterlassen dieser Vorsichtsmaßregel hat, zeigte sich deutlich bei Lösungen von kohlensaurem Natron. Drei bei etwa  $+2^{\circ}\text{C.}$  gesättigte Lösungen wurden bis  $-3^{\circ}\text{C.}$  abgekühlt und ohne, daß sich Salz ausschied durch eingeworfenes Eis zum Gefrieren gebracht. Das Thermometer zeigte in der einen Lösung  $-2^{\circ},1$ , der andern  $-2^{\circ},2$  und in der dritten  $-2^{\circ},3\text{C.}$  Bewirkte man indessen von vornherein eine Ausscheidung von Eis und Salz zugleich, so hatten alle 3 Lösungen eine unveränderte Temperatur von  $-2^{\circ},0\text{C.}$  Scheidet man hingegen beim Abkühlen der gesättigten Lösung unter ihren Gefrierpunkt, bis etwa  $-2^{\circ},5\text{C.}$ , Salz aus und bewirkt dann erst die Eisbildung so steigt das Thermometer bis  $-1^{\circ},5$  und erst nach einiger Zeit sinkt es bis  $-2^{\circ}\text{C.}$  und bleibt dort constant stehen.

Läßt man eine größere Menge einer gesättigten Salzlösung unter beständigem Umrühren gefrieren, so verwandelt sich dieselbe in einen Brei von Salz und Eis und die Temperatur bleibt in dieser Mischung so lange dieselbe bis die ganze Lösung fest geworden ist, so daß uns eine gefrierende gesättigte Salzlösung ein Mittel gewährt, um Substanzen mit derselben Sicherheit auf einer niedrigen Temperatur zu erhalten, wie in gefrierendem Wasser. Entfernt man den Brei von Salz und Eis aus der umgebenden Kältemischung, so hält die Constanz der Temperatur noch lange Zeit an, da wir jetzt in diesem Gemenge dieselben Verhältnisse haben, wie wir sie in einer Kältemischung absichtlich herbeiführen. Durch abwechselndes Hineinbringen in eine Kältemischung und wieder Entfernen, aus derselben kann man in einer verhältnismäßig kleinen Menge einer gesättigten Salzlösung stundenlang eine völlig constant Temperatur erhalten.

5. Aus dem Gesagten leuchtet ein, daß man zur Her-

stellung der vortheilhaftesten Kältemischung aus einem Salz mit Schnee, diese in den Gewichtsverhältnissen anzuwenden muß, in welchen dieselben in der bei der zu erzeugenden Temperatur gesättigten Lösung vorhanden sind. In diesem Falle wird die Lösung nämlich am längsten wirksam seyn. Ein Ueberschuß von Salz oder Schnee wird nur unnützer Weise mit abgekühlt werden müssen und deshalb die Mischung nicht so lange die möglichst niedrige Temperatur besitzen, als es bei Anwendung der angegebenen Verhältnisse der Fall ist. Zur Erzielung des Maximums der Temperaturerniedrigung ist indessen ein Innehalten jener Verhältnisse nicht unbedingt erforderlich; man wird mit denselben Substanzen dieselbe niedrige Temperatur erzielen, auch wenn man sie in etwas andern als den durch die gesättigte Lösung bedingten Verhältnissen zusammenbringt. Da die spec. Wärme der Salze im Verhältniß zu der der Salzlösungen und des Eises eine geringe ist, so wird offenbar ein Ueberschuß von Salz einen weniger ungünstigen Einfluß ausüben als ein Ueberschuß an Schnee. Man kann aber auch von diesem einen großen Ueberschuß anwenden und wird noch immer dieselbe Temperaturerniedrigung erhalten, nur nicht so lange dauernd, als wenn man dieselbe Menge Salz nur mit der zur Herstellung einer gesättigten Lösung erforderlichen Menge Schnee mischt.

Es kommt aber alles darauf an, daß man trocknen feinkörnigen Schnee und recht feingepulvertes Salz anwendet. Vermischt man auch nur etwas feuchten, also schon theilweise geschmolzenen Schnee mit Salz, so erhält man nie die möglichst niedrige Temperatur, wie ich mich durch wiederholte Versuche mit Kochsalz überzeugt habe. Das Salz läßt sich mit dem feuchten, oder auch nur zusammenbackenden Schnee nicht so innig mischen und wird durch Gefrieren des im Schnee enthaltenen Wassers eine nicht unbedeutende Menge Wärme frei. In der Nichtbeachtung dieses Umstandes sehe ich auch die Ursache der so sehr abweichenden Angaben über die durch eine Kältemischung zu bewirkende Temperaturerniedrigung und die von ver-

schiedenen Beobachtern so sehr gerühmte Wirkung, welche das vorherige Abkühlen der anzuwendenden Materialien in einer besondern Kältemischung haben soll, ist nur in soweit begründet, als dadurch wirklich trockner Schnee erhalten wird, welcher sich leicht und rasch mit dem ebenfalls trocknen Salz mengen läßt. Im Uebrigen ist es ganz gleichgültig, welche Temperatur die zusammengemischten Substanzen besitzen, nie kann die Temperatur unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sinken, wie ich mich durch Versuche mit Salmiak und Schnee beide von  $-10^{\circ}\text{C.}$  überzeugt habe, stets erhielt ich die Temperatur von  $-15,4^{\circ}\text{C.}$

6. Aus den Angaben über die Löslichkeit der Salze bei verschiedener Temperatur und den Versuchen über den Einfluß der Salze auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungswassers läßt sich der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung oder was dasselbe ist, das Maximum der Temperaturerniedrigung, welches durch Zusammenmischen dieses Salzes mit Schnee erlangt werden kann, berechnen. Bezeichnet man mit  $P$  die Anzahl Gramme Salz, welche bei einer bestimmten Temperatur  $t$  in 100 Grm. Wasser löslich sind, mit  $a$  den Löslichkeitscoefficienten, d. h. die Menge Salz, welche bei der Zu- oder Abnahme der Temperatur um  $1^{\circ}\text{C.}$  mehr oder weniger löslich ist, mit  $b$  die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche 1 Grm. Salz in 100 Grm. Wasser gelöst bewirkte, endlich mit  $t'$  die Anzahl der Grade unter der Temperatur  $t$  bei welcher  $P$  Grm. Salz löslich, so ist wenn man noch mit  $T$  den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung bezeichnet:

$$(1) \quad T = t - t' \text{ und}$$

$$(2) \quad t' = \frac{t - b \cdot P}{1 - a \cdot b}$$

so ist z. B. für salpetersaures Natron nach den Angaben von Poggiale<sup>1)</sup>:

$P = 79,75$  bei  $0^{\circ}$ ,  $a = 1,825$  und nach den früher von mir mitgetheilten Versuchen  $b = -0,370$  hieraus ergibt

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) T. VIII, p. 463.

sich  $T = -17^{\circ},6$  C., während die directe Beobachtung  $-17^{\circ},75$  giebt.

Beim Kochsalz müssen wir beachten, daß dasselbe unter  $-9^{\circ}$  C. als mit 4 Aequivalenten Wasser verbunden sich in der Lösung befindet<sup>1)</sup>, und wenn man hiernach die Angaben Poggiale's über die Löslichkeit des Kochsalzes<sup>2)</sup> umrechnet, so ist  $P=66,18$  bei  $-15^{\circ}$  C.  $a=0,392$  und  $b=-0,341$  hiernach also  $T=-21,6$ ; gefunden war durch die Beobachtung  $-21^{\circ},3$  C.

Auf dieselbe Weise berechnet sich für Chlorkalium  $T=-11^{\circ},6$ , die Beobachtung giebt  $-10^{\circ},85$ .

Die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werthen ist eine befriedigende, besonders wenn man bedenkt, daß unsere Kenntniß der Löslichkeit der Salze namentlich bei niedriger Temperatur eine höchst mangelhafte ist.

7. Das Verhalten der Salzlösungen bei niedriger Temperatur tritt vielleicht am klarsten hervor, wenn man sowohl die durch verschiedene Mengen eines Salzes bewirkte Erniedrigungen des Gefrierpunktes, als auch die Löslichkeit desselben Salzes bei verschiedener Temperatur graphisch darstellt und auf dieselben Coordinatenaxen bezieht. Auf der Abscissenaxe (Fig. 9 Taf. I) seyen die Temperaturen und zwar unter der Ordinatenaxe die über  $0^{\circ}$ , über derselben die unter  $0^{\circ}$ , auf der Ordinatenaxe die Mengen des in 100 Theilen Wasser gelösten Salzes aufgetragen. Nach der Angabe von Poggiale erhalten wir z. B. als Löslichkeitscurve des Kochsalzes die Linie NN. Die durch verschiedene Mengen Kochsalz bewirkten Erniedrigungen des Gefrierpunktes werden dargestellt durch die Linie AB. Hierbei ist der Einfachheit wegen davon abgesehen, daß das Kochsalz unter  $-9^{\circ}$  C. als wasserhaltiges in der Lösung enthalten ist, vielmehr angenommen, daß es als wasserfreies Salz gelöst sey.

Man sieht sofort, daß zu jeder Abscisse zwei Ordinaten

1) Pogg. Ann. Bd. CXIV, S. 77.

2) Ann. de Chim. et de Phys. (3) T. VIII, p. 463.

gehören, die eine giebt uns das *Maximum* des Salzgehaltes, welches wir bei der durch die Abscisse gegebenen Temperatur in 100 Theilen auflösen können, ohne dafs sich Salz ausscheidet, die andere zeigt uns das *Minimum* der Salzmenge an, welche wir in 100 Theilen Wasser lösen müssen, um die Lösung auf dieselbe Temperatur abkühlen zu können, ohne dafs sich Eis ausscheidet, da mit wachsender Abscisse die eine Ordinate ebenfalls zu, die andere dagegen abnimmt, so mufs eine Abscisse existiren, für welche beide Ordinaten einander gleich sind und dieses ist der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung. Sieht man ab von den durch Uebersättigung oder Ueberkältung künstlich erzeugten, abnormen Verhältnissen, so ist klar, dafs eine Kochsalzlösung unter 0° nur existiren kann, wenn sie sich innerhalb der durch das Dreieck *APQ* vorgeschriebenen Gränzen hält.

## II. Ueber den Einfluß der Temperaturänderungen auf den Magnetismus des Eisens und Stahls; von G. Wiedemann.

In einer früheren Reihe von Beobachtungen hatte ich die Einwirkung verschiedener Temperaturen auf den permanenten Magnetismus von Stahlstäben näher untersucht. Dieselben hatten mehr den Zweck, die Analogieen des mechanischen und magnetischen Verhaltens der Körper auch bei dem Einfluß der Wärme auf dieselben festzustellen und so die magnetischen Erscheinungen auf mechanische Principien zurückzuführen, als genauere quantitative Gesetze für den Magnetismus aufzufinden. Im Anschluß an jene Beobachtungen erlaube ich mir, im Folgenden einige theils ältere, theils neuere, in derselben Richtung angestellte Versuche mitzutheilen.

# I. Einfluß der Temperaturänderungen auf den temporären Magnetismus.

Nach den älteren Untersuchungen<sup>1)</sup> nimmt der durch den Erdmagnetismus in einem weichen Eisenstab vertheilte temporäre Magnetismus mit der Temperaturerhöhung zu. Dasselbe Resultat würde auch aus einer Beobachtungsreihe von Mauritius<sup>2)</sup> für elektromagnetisirte Stäbe folgen. Indefs gilt dasselbe allgemeiner doch nur für die Wirkung der ersten Erwärmung, wie die folgenden Versuche zeigen. Dieselben waren ganz ähnlich angeordnet, wie die in diesen Annalen Bd. C, S. 236, 1857 beschriebenen Experimente. Vor einem in einer dicken Kupferhülse schwebenden Stahlspiegel wurde in der magnetischen Ostwestrichtung eine Drahtspirale horizontal hingelegt und durch dieselbe ein Strom geleitet. Die durch die Spiegelablesung bestimmte Ablenkung des Stahlspiegels ergab seine Intensität  $J$ . Sodann wurde in die Spirale ein Rohr von Zinkblech eingeschoben, in dessen Axe Stahl- oder Eisenstäbe von 237<sup>mm</sup> Länge und 13<sup>mm</sup>,2 Dicke befestigt waren, und wiederum die Ablenkung des Spiegels bestimmt, welche der Summe  $J + M$  der Wirkungen des Stromes  $J$  und des temporären Magnetismus  $M$  der Stäbe entsprach. Während der Beobachtungen wurde ein in den Stromkreis eingefügter Drahttring durch Drehung um eine in der magnetischen Nordsüdrichtung liegende Axe einmal in horizontaler, sodann in verticaler Lage vor den magnetischen Spiegel gebracht und die Aenderung der Ablenkung desselben beobachtet. Man konnte sich so überzeugen, ob die Intensität des magnetisirenden Stromes constant geblieben war.

Auf diese Weise wurden die in der folgenden Tabelle verzeichneten Werthe erhalten, in welcher unter  $t$  die jedesmaligen Temperaturen angegeben sind, denen die Stäbe nacheinander ausgesetzt wurden:

1) Vergl. mein Lehrbuch des Galvanismus etc. Bd. II, S. 475. 1863\*.

2) Mauritius, diese Annalen Bd. CXX, S. 309. 1863\*.



## Erste Reihe

## I. Glasharter Stahlstab.

a) Bei 0° magnetisirt.

$t =$	0°	100°	0°	100°	0°	100°	0°	100°
$J + M =$	338,8	384	381,5	395,5	390,5	401	395,5	405
$t =$	0°	100°	0°	100°	0°			
$J + M =$	398,5	407,5	401	410,5	403,5			

b) Bei 100° magnetisirt.

$t =$	100°	0°	100°	0°	100°	0°	100°	0°
$J + M =$	413,5	418,2	430	423,5	433,2	426	435	428,5
$t =$	100°	0°	100°	0°				
$J + M =$	437,5	430,2	439,5	432,2				

## II. Weicher Stahlstab.

a) Bei 0° magnetisirt.  $J = 94,3$ .

$t =$	0°	100°	0°	100°	0°	100°	0°
$J + M =$	295	327	326	332,5	330	335	332

b) Bei 100° magnetisirt.

$t =$	100°	0°	100°	0°	100°	0°
$J + M =$	361,2	370,6	378,5	376,2	381	377,5

III. Sehr weiche, oft ausgeglühte und langsam erkaltete  
Stahlstäbe.1) Bei 0° magnetisirt.  $J = 120$ .

$t =$	0°	100°	0°	100°	0°	100°	0°
$J + M =$	402	433	437,5	438,5	442,5	441,8	445
$t =$	100°	0°	100°	0°			
$J + M =$	444	447	446	449			

2) Bei 0° magnetisirt.  $J=118$ .

$t =$	0°	100°	0°	100°	0°	100°	0°
$J + M =$	416	438	441	440	442	441,5	443
$t =$	100°	0°	100°	0°			
$J + M =$	441	443,2	442	444			

## Zweite Reihe.

Die Werthe  $M_0$ ,  $M_{100}$ ,  $M'_0$  entsprechen den den Stäben bei 0° ertheilten und bei dieser Temperatur und darauf bei 100° und 0° beobachteten temporären Magnetismen, die Werthe  $N_0$ ,  $N_{100}$ ,  $N'_0$  den temporären Magnetismen derselben nach 15maligem Erwärmen auf 100° und Abkühlen auf 0°.

	$M_0$	$M_{100}$	$M'_0$	$N_0$	$N_{100}$	$N'_0$
I. Glasharter Stahlstab	—	306	291,5	291,5	309	294
II. Oft ausgeglühter, sehr weicher Stahlstab No. 1	298	320	323	325,5	324	326
III. Desgl. No. 2	282	313	317,5	329,2	326,8	330

Wurde durch die Magnetisirungsspirale ein Strom geleitet, welcher für sich den Magnetspiegel um etwa 425° ablenkte, und nun die Röhre von Zinkblech ohne Magnetkern in dieselbe eingelegt, und abwechselnd Dampf von 100° und Wasser von 0° in die Röhre eingeleitet, so änderte sich auch nach längerer Zeit des Einleitens die Ablenkung des Spiegels nicht sichtlich; ein Beweis, dass nicht etwa die Veränderungen der Stromintensität in Folge der durch die Erwärmung bewirkten Zunahme des Widerstandes der Spirale die Unterschiede der Werthe  $N_0$  und  $N_{100}$  bedingen.

## Dritte Reihe.

Die Stäbe wurden nacheinander Strömen von verschiedener Intensität  $J$  ausgesetzt und ihr magnetisches Moment

$M_0$ ,  $M_{100}$ ,  $M'_0$  bei den Temperaturen 0 und 100° beobachtet.

I. Harter Stahlstab, bei 0° magnetisirt.

$J$	$M_0$	$M_{100}$	$M'_0$	$\frac{M_{100}}{M_0}$
61,2	98,4	117,4	112,6	1,20
88,4	133,8	165,4	158,4	1,24
129	198	244	235,2	1,23
163,7	263,8	317	303	1,20

II. Weicher Stahlstab, bei 0° magnetisirt.

67	127,5	151	148	1,184
85,1	173,4	198,4	194,8	1,144
111,3	238,7	271,7	267,2	1,140
138,5	312,5	351,7	345,7	1,125

III. Weicher Stahlstab, bei 0° magnetisirt.

32	64	79,5	82	1,24
53	121,8	137,8	140,3	1,13
81	199,5	222,5	227	1,11
106	275,5	303	308,3	1,10

IV. Sehr weicher Stahlstab, bei 0° magnetisirt.

33,5	61,5	76	79,5	1,23
56,5	122	139,5	142	1,14
88	200,5	224,5	230,2	1,12
118	282	313	317,5	1,11

Aus diesen Versuchen folgt:

I. Ein bei einer beliebigen Temperatur temporär magnetisierter Stahlstab gewinnt bei der ersten Temperaturänderung jedesmal an temporärem Magnetismus, mag dieselbe nun in einer Erwärmung oder einer Abkühlung bestehen. Bei wiederholten Temperaturänderungen und bei der Rückkehr auf die Anfangstemperatur ist noch längere Zeit ein ganz langsames Wachsen des temporären Magnetismus bemerkbar.

Nach sehr häufig wiederholten Temperaturänderungen wird der Magnetismus der Stäbe bei der Rückkehr auf dieselbe Temperatur mehr und mehr constant. Dabei verhalten sich sehr harte und weiche Stahlstäbe verschieden. Erstere

zeigen bei den *höheren* Temperaturen ein *größeres* temporäres magnetisches Moment, als bei niederen, letztere dagegen besitzen bei *niederen* Temperaturen ein *größeres* Moment.

Dieser Unterschied läßt sich auch schon bei den ersten Temperaturänderungen neben der dabei erfolgenden allmählichen Zunahme des temporären Magnetismus erkennen.

Bei wachsender Intensität der magnetisirenden Ströme, also auch des ursprünglichen temporären Magnetismus der Stäbe nehmen die durch Temperaturänderungen hervorgerufenen Aenderungen des temporären Magnetismus zu. Soweit sich aus den vorliegenden Versuchen erkennen läßt, sind dieselben beim harten Stahl innerhalb gewisser Grenzen so ziemlich dem ursprünglichen Magnetismus bei  $0^{\circ}$  proportional, beim weichen Stahl wachsen sie etwas langsamer, als dieser Proportionalität entspricht.

Beim weichen Eisen sind die durch Temperaturänderung bewirkten Aenderungen des temporären Momentes sehr unbedeutend; dasselbe nimmt bei der ersten Temperaturänderung ein wenig zu, ändert sich aber bei wiederholten Temperaturwechseln nur sehr wenig.

Diese Resultate scheinen mir durch dieselbe Theorie erklärt zu werden, welche ich schon früher in Betreff der Wirkung der Wärme auf magnetisirte Körper aufgestellt hatte, und so zugleich als eine Bestätigung derselben zu dienen.

Wird ein Stahl- oder Eisenstab einer magnetisirenden Kraft unterworfen, und dadurch eine Drehung seiner Molecüle bewirkt, so folgen dieselben zuerst nicht völlig in die neue Gleichgewichtslage, welche der schließlichen Richtung der Resultante zwischen den Molecularkräften und magnetischen Kräften entspricht. Dieses Verhältniß ist ganz analog dem Verhalten von Körpern, deren Gestalt durch äußere Kräfte temporär geändert wird. Auch sie nehmen nicht sogleich das Maximum der durch diese Kräfte zu erzielenden Gestaltsänderung an. Werden die Körper erschüttert, so werden die Molecüle bewegt, und dadurch werden die Mole-

cularkräfte zwischen ihnen vorübergehend geschwächt. Es wird gewissermaßen die Reibung der Ruhe zwischen ihnen in die geringere Reibung der Bewegung verwandelt, so daß sie dem Zuge der magnetisirenden oder die Gestalt ändernden Kräfte stärker folgen. Ganz ähnlich scheinen die Temperaturänderungen auf den temporären Magnetismus zu wirken. Zuerst werden überhaupt durch jede Temperaturänderung die zwischen den Moleculen der Körper wirkenden Molecular- und magnetischen Kräfte im allgemeinen geändert, und die Moleculé suchen andere Gleichgewichtslagen als vorher anzunehmen. Die Moleculé gerathen dabei in Bewegung und folgen den magnetisirenden Kräften stärker; daher zeigt sich eine Zunahme des temporären Magnetismus, welche auch noch bei mehreren aufeinander folgenden Temperaturänderungen bemerkbar ist. Nachdem diese erste »Erschütterungswirkung« nahezu ihr Maximum erreicht hat, treten die derselben unmittelbar zu Grunde liegenden, direct durch die Temperaturänderungen bewirkten Veränderungen der molecularen und magnetischen Kräfte selbst deutlicher hervor. Dieselben können auf zwei Wirkungen beruhen. Einmal nehmen während der Erwärmung die Molecularkräfte ab, welche die Moleculé in ihren gegenseitigen Lagen festhalten, dieselben folgen daher bei höheren Temperaturen dem Zuge der magnetischen Kräfte stärker; das magnetische Moment nimmt hierdurch zu. Diese Aenderung der Beweglichkeit der Moleculé durch die Erwärmung zeigt sich namentlich beim harten Stahl, dessen »Härte« mit der Temperaturerhöhung abnimmt; weniger beim weichen Stahl, dessen Härte schwächer dabei verändert wird. Zweitens entfernen sich in Folge der Ausdehnung durch die Wärme die Moleculé von einander, sie richten sich gegenseitig weniger stark in die magnetischen Lagen. Auch wird das magnetische Moment jedes einzelnen magnetischen Moleculs mit der Erwärmung vermindert, wie ja auch bei sehr hohen Temperaturen Eisen und Stahl kaum noch im Stande sind, temporären Magnetismus anzunehmen. Diese Wirkung würde eine Verminderung des Magnetismus der

Stäbe bei höheren Temperaturen hervorrufen. Es kann nun die erste oder zweite Wirkung der Wärme überwiegen. Beim harten Stahl überwiegt die erstere Wirkung; daher zeigt sich eine bedeutende Zunahme seines Momentes beim Erwärmen. Beim weichen Stahl tritt dieselbe zurück, vielmehr zeigt sich bei diesem ein Ueberwiegen der zweiten Wirkung, daher eine Abnahme des Momentes mit der Temperaturerhöhung. Mit wachsendem Moment der Stäbe müßte bei gleicher Aenderung der Molecularkräfte durch Temperaturwechsel die Aenderung der Lagerung der Molecüle unter Einfluß der magnetisirenden Kräfte, also die Aenderung des temporären Momentes zuerst zunehmen; indefs müßte dieselbe ein Maximum erreichen, da, wenn die magnetisirenden Kräfte so groß sind, daß bei allen Temperaturen die magnetischen Axen aller Molecüle mit der Richtung der magnetisirenden Kraft zusammenfallen, bei Temperaturwechseln gar keine Drehung der Molecüle, also aus diesem Grunde zunächst gar keine Aenderung des Momentes sich ergeben würde. Letztere würde erst durch die Abnahme des Momentes der einzelnen Molecüle bei der Erwärmung bedingt werden.

Bei höheren Temperaturen nimmt bekanntlich der temporäre Magnetismus der Stäbe ab, so daß sich ihre Magnetisirbarkeit bei hohen Wärmegraden fast auf Null reducirt (s. mein Werk Bd. II, §. 414). Beim Abkühlen nehmen sie (abgesehen von der Aenderung ihrer Magnetisirbarkeit durch dauernde Aenderungen ihrer Härte) ihren früheren Magnetismus wieder an. Neuerdings hat Mauritius (l. c.) die interessante Beobachtung gemacht, daß der Magnetismus des Eisens hierbei zuerst sehr plötzlich ansteigt und dann allmählich zunimmt. Beim Gufsstahl, in geringem Grade auch beim Gufseisen, wird derselbe bald stationär und steigt dann wiederum plötzlich, wenn auch langsamer, wie Anfangs, auf einen zweiten Punkt, den er nicht wieder verläßt. Mauritius erklärt das unmagnetische (oder sehr schwach magnetische') Verhalten des Eisens bei

1) Vergl. Matteucci, *Compt. rend. T. XXXVI*, p. 740. 1853.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXII.

hohen Temperaturen dadurch, daß er annimmt, bei gewöhnlicher Temperatur bestehe das Eisen aus binären Atomgruppen ( $\text{Fe} + \text{Fe}$ ), welche bei einer höheren Temperatur zerfallen und dadurch ihre Magnetisirbarkeit plötzlich verlieren. Die doppelte Periode beim Gußstahl sollte vielleicht durch einen Einfluß des Kohlengehaltes auf die chemischen und krystallographischen Vorgänge bei einer bestimmten Temperatur bedingt seyn. — Sollten sich die letzteren Erscheinungen nicht vielleicht auf ähnliche Phänomene zurückführen lassen, wie die von Barlow und Bonnycastle beobachtete, von Seebeck erklärte mehrfache Polarität in erkaltenden temporären Magneten? Bei dem sehr schnell erfolgenden Sinken der Temperatur der Stäbe von der Weißglühhitze an würde der den Moleculen eigenthümliche Magnetismus sehr schnell wachsen, und dadurch ein ziemlich plötzliches Auftreten des Magnetismus sich zeigen. Die Abkühlung der Stäbe würde aber wesentlich zuerst von ihren Enden ausgehen. Sie stellten dann gewissermaßen zwei Magnete dar, welche in der Mitte durch ein lebhaft weißglühendes, fast unmagnetisches Stück getrennt wären. Indem die Erkaltung langsam gegen die Mitte fortschreitet, wachsen die magnetisirbaren Enden der Stäbe; das Moment der letzteren steigt nur allmählich, bis endlich die Erkaltung so weit vorgeschritten ist, daß die beiden magnetischen Enden der Stäbe nahe zusammentreten und auf einander magnetisirend einwirken. Dann wird hiedurch eine schnellere Zunahme der Magnetisirung eintreten, und nachher dieselbe bei weiterem Erkalten des nun einen Magnet darstellenden Stabes wieder langsamer ansteigen.

Bei dem weichen Eisen tritt bei den Versuchen von Mauritius diese Anomalie nicht hervor, sondern nach dem einmaligen Auftreten bei dem ersten Erkalten nimmt die Magnetisirung ab; möglicher Weise in Folge einer Abnahme der Intensität des magnetisirenden Stromes. Doch wären hierüber wohl weitere Versuche anzustellen.



## III. Einfluß der Temperaturänderungen auf den permanenten Magnetismus.

Die permanent magnetisirten Stahlstäbe verhalten sich nach meinen früheren Versuchen gegen den Einfluß der Wärme ganz verschieden, je nachdem sie ohne Weiteres vor der Temperaturänderung magnetisirt sind oder nach einander entgegengesetzte magnetisirende Kräfte auf sie eingewirkt haben. Während im ersteren Falle die durch die Temperaturänderungen verursachten Verluste an permanentem Magnetismus Anfangs der ursprünglichen Magnetisirung nahezu direct proportional sind, kann im letzteren Fall je nach den Umständen ein Verlust oder auch ein Gewinn an Magnetismus eintreten. Dafs die im ersten Fall beobachtete Proportionalität nur eine annähernde ist, hatte ich in der betreffenden Abhandlung<sup>1)</sup> erwähnt; ebenso dafs die Versuche nur mit *weichen*, ausgeglühten und nach dem Glühen sehr langsam abgekühlten Stahlstäben angestellt waren, so dafs die Resultate auch nur für solche Stäbe gelten.

Mauritius hat gezeigt, dafs bei *glasharten* Stäben die durch die ersten Temperaturänderungen verursachten Verluste an permanentem Magnetismus sich ziemlich weit von der Proportionalität mit der ursprünglichen Magnetisirung entfernen, wogegen ein durch wiederholte Wechsel der Temperaturen constant gewordener harter Stab bei gleichen Temperaturänderungen von 0 bis 100° stets den gleichen procentischen Antheil seines jedesmaligen Magnetismus bei 0° verliert. Dabei ist jedoch zu beachten, dafs die Stäbe durch Streichen magnetisirt waren, und so jedenfalls schon durch die dabei erfolgenden Erschütterungen Änderungen ihres Magnetismus erleiden konnten.

Zur näheren Begründung dieses Verhaltens theile ich einige Versuche mit, die ganz wie die in diesen Annalen Bd. C, S. 234, 1857, beschriebenen Beobachtungen ausgeführt wurden. Die Stäbe von 220<sup>mm</sup> Länge und 13<sup>mm</sup>,5 Dicke wurden vor den Versuchen 15 — 16 mal abwechselnd

1) Diese Annalen Bd. C, S. 243. 1857\*.

in schmelzenden Schnee und siedendes Wasser gelegt, um die Structurveränderungen bei den nachherigen Temperaturwechseln möglichst zu vermeiden. Sodann wurden sie möglichst ohne Erschütterungen in einer Magnetisirungsspirale bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$  C. magnetisirt und vor dem Spiegel des Spiegelgalvanometers in einen Kasten von Kupferblech eingelegt, in welchem sie durch schmelzenden Schnee und siedendes Wassers abwechselnd auf 0 und  $100^{\circ}$  gebracht wurden. Ihre Magnetismen bei den ersten Temperaturänderungen sind in den folgenden Tabellen mit  $m_0$ ,  $m_{100}$ ,  $m'_0$ ; die Magnetismen, nachdem sie durch 15maliges Erwärmen und Abkühlen einen constanten Zustand erlangt, mit  $n_0$  und  $n_{100}$  bezeichnet. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

## I. Harter Stahlstab.

$m_0$	$m_{100}$	$m'_0$	$n_0$	$n_{100}$	$\frac{m_0 - m_{100}}{m_0}$	$\frac{m_0 - m'_0}{m_0}$	$\frac{m_0 - n_0}{m_0}$	$\frac{n_0 - n_{100}}{n_0}$
71,5	41,5	44,8	37	33,2	0,420	0,373	0,483	0,103
134,5	89,2	96	85,5	77,8	0,321	0,286	0,364	0,090
195	134,3	140,2	133,3	120	0,311	0,250	0,316	0,100

## II. Angelassener Stahlstab.

44	27	30	29	27	0,386	0,318	0,341	0,0690
148,5	107,2	114,5	110,3	101	0,278	0,229	0,257	0,0844
219,5	165	179	172	156	0,249	0,184	0,216	0,0930
317	239	260,7	251,2	226	0,246	0,178	0,207	0,1003

## Weicher Stahlstab No. 1.

85	45	—	38	33,2	0,471	—	0,553	0,126
141	73,5	—	68,5	57	0,479	—	0,514	0,168
193	99	—	101	78,5	0,487	—	0,478	0,223
209,5	109,5	—	115	88,2	0,477	—	0,451	0,233

## Weicher Stahlstab No. 2.

95,5	49,7	54,2	45	39	0,479	0,432	0,529	0,133
136,5	73	81,5	69	59	0,465	0,403	0,495	0,145
174,8	92,5	108,3	93,4	76	0,471	0,378	0,466	0,186

## Sehr weicher, oft ausgeglühter und langsam erkalteter Stahlstab.

51,5	34,5	37	—	—	0,330	0,282	—	—
90,5	54,5	58	—	—	0,323	0,279	—	—
113	76	82	—	—	0,328	0,274	—	—
159,5	103,3	116,5	—	—	0,353	0,270	—	—
181	113,5	131	—	—	0,373	0,277	—	—

Es zeigt sich also auch hier, wie bei der temporären Magnetisirung, ein verschiedenes Verhalten beim harten und weichen Stahl. Während bei ersterem die durch die erste Erwärmung verursachten Verluste an permanentem Magnetismus im Verhältniß zur Zunahme des letzteren abnehmen, sind sie beim weichen Stahl der permanenten Magnetisirung annähernd proportional und nehmen sogar bei sehr weichen Stahlstäben im Verhältniß zu letzterer mit Zunahme des ursprünglichen Momentes bei  $0^\circ$  zu.

Bei der Rückkehr auf die erste Temperatur ( $0^\circ$ ) tritt bei harten Stäben gleichfalls eine Abnahme des relativen Verlustes an permanentem Magnetismus im Verhältniß zur ersten Magnetisirung bei  $0^\circ$  mit Wachsen der letzteren ein, während der Verlust bei ganz weichen Stäben mehr und mehr dem ursprünglichen Moment proportional wird. Umgekehrt, nachdem die Stäbe durch wiederholte Temperaturänderungen einen constanten Zustand angenommen, sind dann die vorübergehenden Aenderungen des permanenten Momentes bei der Erhitzung von  $0^\circ$  auf  $100^\circ$  beim harten Stahl dem constanten Moment bei  $0^\circ$  nahezu proportional, beim weichen Stahl nehmen sie schneller zu, als das Moment. — Es widersprechen auf diese Weise die von Mauritius und von mir erhaltenen Resultate einander nicht; die Unterschiede derselben sind nur durch die Ungleichheit der Härte der bei beiden Beobachtungsreihen benutzten Stahlstäbe bedingt.

Eine nähere Begründung der quantitativen Verhältnisse bei diesem verschiedenen Verhalten der ungleich harten Stahlsorten dürfte für jetzt noch nicht völlig durchführbar seyn. Es bedürfte dazu einer genaueren Kenntniß der Größe der Drehungen ihrer Moleculle bei verschieden starken Magnetisirungen, so wie der Aenderung der Molecularkräfte bei diesen Drehungen und bei den nachher einwirkenden Temperaturwechseln. Ein eingehendes Studium des Einflusses der Temperaturänderungen auf das mechanische Verhalten harter und weicher Stahlstäbe, deren Gestalt temporär und permanent geändert worden ist, könnte viel-

leicht hierfür einige Anhaltspunkte gewähren. Indes würden die Resultate sich vorläufig doch noch nicht unmittelbar auf die Berechnung der quantitativen Beziehungen beim Erwärmen der Magnete übertragen lassen.

Braunschweig, den 21. Mai 1864.

### III. Ueber die isomeren Modificationen der Zinnsäure; von Rudolph Weber.

Nach den Angaben von Fremy haben die Hydrate der beiden isomeren Modificationen der Zinnsäure einen verschiedenen Wassergehalt. Das Hydrat der gewöhnlichen Zinnsäure, welches durch Fällen aus der Auflösung des flüchtigen Zinnchlorides mittelst kohlensaurer Kalkerde und durch Trocknen des voluminösen Niederschlages in einem Luftstrome dargestellt ist, enthält nach seinen Ermittlungen 22,5 Proc. Wasser und hat die Formel:

$3\text{SnO}_2 + 7\text{HO}$ , während das durch Oxydation von Zinn mit Salpetersäure bereitete, auf dieselbe Weise getrocknete Hydrat der Metazinnsäure 19,8° Wasser enthält, der Formel

$\text{Sn}_2\text{O}_3 + 10\text{HO}$  entsprechen soll.

Durch Trocknen im luftleeren Raume verlieren nach Fremy beide Modificationen der Hydrate einen Antheil Wasser und verwandeln sich in Körper, welche nach der Formel

$\text{SnO}_2 + \text{HO}$  zusammengesetzt sind. Wasserärmere Hydrate entstehen nach ihm durch Trocknen der Niederschläge bei höherer Temperatur<sup>1)</sup>.

1) Ann. de Chim. et Phys. 3<sup>ème</sup> ser. T. 12, p. 460.

Die beiden Hydrate sollen ferner von einander dadurch verschieden seyn, daß das Metazinnssäurehydrat eine andere Sättigungscapacität besitzt als das Hydrat der gewöhnlichen Zinnsäure; er findet, daß erstere Salze, welche er als die neutralen Salze dieser Säure ansieht, bildet von der Formel

$RO + Sn_5O_{10}$ , während die Salze der gewöhnlichen Zinnsäure nach der Formel

$RO + SnO_2$  zusammengesetzt sind, und zieht hieraus den Schluss, daß die Metazinnssäure ein 5mal höheres Atomgewicht als die gewöhnliche Zinnsäure besitzt<sup>1)</sup>.

Es läßt sich gegen diese Angaben von Fremy einwenden, daß bei den Versuchen, auf welche er die verschiedene Zusammensetzung der Säurehydrate basirt, das hygroskopische Wasser der, wie er mittheilt, nur an trockner Luft entwässerten Pulver der Säurehydrate eine Rolle gespielt hat, ein Einwand, den schon Berzelius<sup>2)</sup> gemacht hat, und ferner, daß die von Fremy über die Constitution der Metazinnssäure ausgesprochene Ansicht, die Annahme eines andern Atomgewichts als das der gewöhnlichen Zinnsäure, deshalb nicht motivirt erscheint, weil der Nachweis fehlte, daß die gewöhnliche Zinnsäure keine Salze vor der Zusammensetzung der metazinnsauren Verbindungen bildet. Die nach dieser Richtung unternommenen Versuche haben nicht zur Bestätigung der von Fremy entwickelten Ansichten geführt.

#### Bestimmung des Wassergehalts der Zinnsäurehydrate.

Zur Untersuchung des Wassergehaltes der Zinnsäurehydrate wurde die Trocknung derselben sowohl in trockner Luft, unter einer Glocke neben Schwefelsäure als auch durch längeres Aufbewahren an freier Luft vollführt, wobei sich ergab, daß in der getrockneten Luft die genannten Hydrate auch einen Theil des Wassers verlieren, der durch

1) *Ann. de Chim. et Phys* 3<sup>me</sup> ser. T. 23, p. 393.

2) Jahresbericht, Bd. 25, S. 177.

Berührung mit der freien Luft selbst nach längerer Zeit nicht entweicht, so daß also beim unvollständigen Abtrocknen der Pulver in getrockneter Luft, wenn die Dauer also nicht die entsprechende ist, ein Product erhalten wird, dessen Wassergehalt zwischen den beiden Gränzen liegt. Hierbei wurde die Menge des von der Zinnsäure und Metazinn- säure eingeschlossenen Wassers, bei gleichartigem Trocken- verfahren, als nahezu gleich befunden; ein Unterschied im Wassergehalte der Hydrate ist, wenn die Producte in glei- cher Weise behandelt wurden, nicht vorhanden.

Das zu diesen Versuchen benutzte Hydrat der gewöhn- lichen Zinnsäure wurde durch Fällen der verdünnten Auf- lösung von flüchtigem Zinnchlorid mit Marinstücken und sorgfältigem Ausfließen des Niederschlages mit kaltem Was- ser bereitet. Der abgepresste Niederschlag wurde unter die Glocke neben Schwefelsäure gebracht, dann, nachdem er erhärtet war, zerrieben und noch mehrere Tage daselbst belassen. Der Gehalt an Wasser ergab sich bei dem zu verschiedenen Malen bereiteten Zinnsäurehydrat durch Glühen folgendermaßen:

Substanz.	Wasser.	dito in Proc.
1,910	0,240	12,5
2,757	0,340	12,3
1,694	0,205	12,1

In ähnlicher Weise wurde Metazinnoxydhydrat aus Meta- zinnchlorid, welches durch Lösen des Metazinnoxyds in Salz- säure bereitet war, durch Fällen mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Es wurde der Niederschlag wie oben beschrie- ben behandelt und zeigte folgenden Wassergehalt:

Substanz.	Wasser.	dito in Proc.
1,867	0,207	11,1
1,695	0,195	11,5

Es wurde ferner der Wassergehalt des neben Schwefel- säure getrockneten, durch Oxydation von Zinn mit Salpe- tersäure bereiteten, sorgfältig ausgewaschenen Metazinn- säurehydrats ermittelt. Dabei ergaben:

Substanz.	Wasser.	dito in Proc.
2,471	0,280	11,3
2,726	0,303	11,1.

Hieraus erhellet, daß das Hydrat der gewöhnlichen Zinnsäure und das Hydrat der Metazinnsäure, wenn die Austrocknung der betreffenden Niederschläge in wasserfreier atmosphärischer Luft erfolgt ist, nahezu denselben Wassergehalt haben und der Formel:



entsprechen, nach welcher derselbe 10,8 Proc. beträgt. Das gebundene Wasser entweicht, wie ermittelt wurde, nicht durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure. Die unerheblichen Abweichungen in den ermittelten Zahlenwerthen erklären sich durch einen geringen Gehalt an Säure, der den Niederschlägen selbst durch anhaltendes Waschen nicht bis auf die letzte Spur entzogen werden kann.

Wenn der wie oben beschrieben dargestellte Niederschlag von Zinnsäurehydrat in compacter Masse längere Zeit auf dem Filter verbleibt, so trocknet er an der Luft zu einer vollkommen festen, glasartigen Masse von opalartigem Ansehen aus, welche einen größeren Wassergehalt besitzt, als das neben der Schwefelsäure getrocknete Hydrat der Zinnsäure. Wird diese Masse gepulvert und neben Schwefelsäure unter die Glocke gebracht, so entweicht aus derselben ein Theil des Wassers und es entsteht ein Product von der oben bezeichneten Zusammensetzung. Der durch einfaches Glühen ermittelte Wassergehalt dieser Substanz ergab sich:

Substanz.	Wasser.	dito. in Proc.
1,847	0,420	22,6
1,337	0,307	22,9
1,319	0,303	22,9
1,505	0,342	22,7.

Das zu den drei ersten Bestimmungen gewählte Material stammte von demselben eingetrockneten Stücke, das zur letzten Bestimmung von einer andern Probe.



Das neben Schwefelsäure einige Tage aufbewahrte Pulver dieses Körpers ergab an Wasser:

Substanz.	Wasser.	dito in Proc.
1,575	0,177	11,2

In dem durch längeres Stehen an freier Luft getrockneten Hydrate der Metazinnssäure (durch Oxydation von Zinn mit Salpetersäure erzeugt) fand sich der Wassergehalt folgendermaßen:

Substanz	Wasser.	dito in Proc.
1,989	0,240	21,2
2,114	0,450	21,5
1,987	0,423	21,3

Auch dieses verliert über Schwefelsäure sein Wasser, bis auf etwa 11,2 Proc., zieht dasselbe aber, der Luft ausgesetzt, zum Theil wieder an.

Hiernach haben also selbst die nur an der Luft getrockneten Producte annähernd denselben Wassergehalt. Diese Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ist auffallend, sie rechtfertigt wohl die Annahme der Existenz eines wasserreicheren Hydrats der Zinnsäure, welches in der glasartigen festen Masse enthalten ist und die Eigenschaft besitzt durch Trocknen über Schwefelsäure einen Theil des Wassers leicht abzugeben. Das nach der Formel:

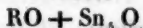


zusammengesetzte Hydrat enthält der Theorie nach 19,4 Proc. Wasser, von welchem Werth freilich die für den Wassergehalt der an der Luft getrockneten Hydrate ermittelten Zahlen nicht unerheblich abweichen.

#### Salze der beiden Zinnsäuren.

Die Ansicht, daß das Atomgewicht der Metazinnssäure fünfmal so hoch als das der gewöhnlichen Zinnsäure sey, begründet Fremy auf die Zusammensetzung der Salze, welche er durch Auflösen von Metazinnssäure in Alkali und Fällen der Verbindungen mittelst einer größeren Menge des Alkali's erhielt. In diesen Salzen, welche er als neutrale Salze ansieht, fand er die fünffache Menge an Metall-

säure auf dieselbe Menge des Alkali als in den bekannten zinn-sauren Alkalien, und schreibt unter der Annahme, daß die mit der Zinnsäure, seiner Auffassung nach, polymere Metazinnsäure hier Neutralsalze bildet, die Formel für dieselben



Eine derartige Auffassung der Sache, die Annahme, daß Zinnsäure und Metazinnsäure polymer seyen, letztere ein fünfmal so hohes Atomgewicht habe, erscheint indessen nicht gerechtfertigt; denn einmal besteht, nach H. Rose's <sup>1)</sup> Versuchen, auch eine Verbindung von Metazinnsäure und Kali, welche die Zusammensetzung:



hat und wie die Fremy'schen Salze durch einen Ueberschuß von Alkali gefällt wird; andererseits hat, wie oben bemerkt, Fremy nicht untersucht, ob nicht auch ähnliche Salze der gewöhnlichen Zinnsäure darstellbar sind, deren Bestehen den genannten Unterschied jener Säuren aufhebt.

Die nach dieser Richtung unternommenen Versuche haben die Existenz derartiger saurer Salze der gewöhnlichen Zinnsäure erwiesen. Dieselben werden am einfachsten durch Auflösen von Zinnsäurehydrat (aus dem flüchtigen Chloride durch Füllen mit kohlensaurem Kalk bereitet) in der Lösung von zinn-sauren Alkalien dargestellt. Das zinn-saure Kali nimmt große Mengen von dem Hydrate auf; es entsteht anfangs eine klare, filtrirbare Lösung, welche beim Verdunsten neben Schwefelsäure einen amorphen, durchsichtigen Rückstand hinterläßt, der auch unter Umständen sich wieder klar in Wasser löst. Die Gränze bis zu der die Zinnsäure von der Auflösung des krystallisirten zinn-sauren Kali's aufgenommen wird, läßt sich scharf nicht bestimmen, denn nach Aufnahme einer gewissen Menge des Hydrats wird dieselbe gelatinös kleisterartig, und läßt sich dann nicht filtriren.

Die aus einer klaren, filtrirten, möglichst mit Zinnsäurehydrat gesättigten Lösung durch Verdunstung erhaltene

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. 75, S. 1. 1) aus der nach der Darstellung

Masse enthielt folgende Mengen von Zinnsäure und Kali neben Wasser (als Rest):

Substanz.	Zinnsäure.	Chlorkalium.
1,987	1,550	0,295
1,870	1,456	0,271.

Hiernach in 100 Theilen:

Zinnsäure	78,00 — 77,81
Kali	9,39 — 9,11
Wasser	12,61 — 13,08
	<hr/> 100,00    100,00.

In dieser Verbindung sind näherungsweise auf 1 Atom Kali 5 Atome Zinnsäure vorhanden.

Durch Auflösen von Metazinnssäurehydrat in Kalilauge und durch Verdunsten der Lösung resultiren Verbindungen, welche den eben beschriebenen im Aeußeren und in der Zusammensetzung sehr ähnlich sind. Die Zusammensetzung des auf diese Weise bereiteten metazinnssäuren Kalis ergab sich folgendermaßen:

Substanz.	Zinnsäure.	Chlorkalium.
2,022	1,650	0,251
1,762	1,453	0,210.

wonach in 100 Theilen enthalten sind:

Zinnsäure	81,60 — 82,47
Kali	7,85 — 7,54
Wasser	10,55 — 9,99
	<hr/> 100,00    100,00

Für diese Verbindung paßt, wie zu erwarten war, ebenfalls keine Formel. Das Verhältniß der Anzahl der Atome von Kali und Zinnsäure in demselben liegt zwischen 1:6 und 1:7. Die Unbestimmtheit liegt darin, daß die Gränze, bis zu welcher das Metazinnssäurehydrat vom Kali gebunden wird, sich gleichfalls nicht scharf angeben läßt, denn auch Metazinnssäurehydrat schwillt schließelich wie die gewöhnliche Zinnsäure in der entstandenen Salzlösung gallertartig auf und es bildet sich eine kleisterartige, nicht mehr filtrirbare Masse.

Hiernach ist dann also ein Unterschied im Wasserge-

balt der Hydrate der Zinnsäuren nicht vorhanden. Desgleichen kann man nicht annehmen, daß den beiden Modificationen verschiedene Sättigungscapacität beizubohnt, da auch die gewöhnliche Zinnsäure saure Salze von ähnlicher Zusammensetzung wie die der Metazinnsäure bildet. Es bedarf dann auch der Hypothese, daß das Atomgewicht der Metazinnsäure das Fünffache von dem der Zinnsäure sey, zur Erklärung der Unterschiede dieser isomeren Modificationen nicht.

#### Bildung der Metazinnsäure.

Die Umwandlung der gewöhnlichen Zinnoxydverbindungen in die der andern isomere Modification, erfolgt bekanntlich durch Erhitzen der Auflösungen, oder auch schon beim längeren Aufbewahren derselben <sup>1)</sup>. Das Hydrat der gewöhnlichen Zinnsäure wird in Metazinnsäurehydrat bekanntlich leicht, sogar schon, wenn man es mit Wasser einige Zeit kocht, übergeführt <sup>2)</sup>. Das Metazinnoxydhydrat entsteht, wie man allgemein annimmt, sogleich, wenn Zinn mit starker Salpetersäure oxydirt wird, wobei es sich als unlöslich in dieser Säure aussondert. Bezüglich der Einwirkung der Salpetersäure auf das Zinn ist Folgendes zu bemerken: Wenn man verdünnte Salpetersäure in der Kälte auf Zinn wirken läßt, so bildet sich wie Berzelius <sup>3)</sup> mittheilt, unter gleichzeitiger Erzeugung von Ammoniakverbindungen eine salpetersaures Zinnoxydul enthaltende Auflösung. Anders verhält es sich bei Anwendung concentrirter Säure; bei der Einwirkung einer Säure deren Dichte etwa 1,2 beträgt, entsteht in der Kälte, salpetersaures Zinnoxydul, und es bildet sich auch etwas von der Säure gelöstes Zinnoxyd neben Metazinnsäure, die sich absetzt und in Folge der statthabenden Bildung von metazinnsaurem Zinnoxydul sich gelb färbt. Die Einwirkung der concentrirten Säure von etwa 1,35 spec. Gewicht ist unter den gewöhnlichen Umständen bekanntlich der Art, daß in der

1) H. Rose analytische Chemie Bd. I, S. 254.

2) Fremy, Berz. Jahrb. Bd. 25, S. 177.

3) Lehrbuch Bd. II, S. 589.

Säure unlösliche Metazinnssäure erzeugt und abgesondert wird. Diese Reaction der concentrirten Säure findet aber nicht statt, wenn man durch äußere Abkühlung der Erhitzung vorbeugt. Bringt man das ausgeplattete Metall in die abgekühlte Säure von obiger Dichte, kühlt man das Gefäß von außen mit Wasser gut ab, so findet zwar zu Anfang eine heftige Reaction statt, es sondert sich etwas Metazinnssäure aus, aber es geht der größte Theil des Metalls in Lösung, indem salpetersaures Zinnoxid entsteht. Die zugleich erzeugte Metazinnssäure bleibt beim Verdünnen der Flüssigkeit ungelöst zurück; die klar abgegossene Lösung ist frei von Zinnoxidul, was man durch ihr Verhalten zu Sublimatlösung leicht erkennen kann; sie enthält viel salpetersaures Zinnoxid. Aus dieser Flüssigkeit wird durch Kochen das Hydrat der Metazinnssäure gefällt; ist die Flüssigkeit nicht mit viel Wasser verdünnt, so sondert dasselbe sich als dichter, im anderen Falle als gelatinöser, flockiger Niederschlag ab.

Dieser als Verlosungsexperiment wohl geeignete Versuch beweist, daß concentrirte Salpetersäure bei der Wirkung auf Zinn nicht, wie man annimmt unter allen Umständen die Entstehung des in der Säure unlöslichen Metazinnoxids bewirkt; sondern es erhellt aus demselben, daß deren Bildung hierbei unter dem Einflusse der bei der chemischen Reaction entwickelten Wärme statt hat, da bei guter Abkühlung die in der Säure lösliche und durch Erhitzen daraus fallbare Modification der Zinnsäure reichlich sich erzeugt.

#### Anderweitiges Verhalten der Metazinnssäure.

Ein wesentlicher Unterschied der beiden isomeren Zinnsäuren beruht darin, daß die Metazinnssäure eine noch geringere Verwandtschaft zu Säuren äußert, als die gewöhnliche Zinnsäure. Indem durch Erhitzen der Auflösung des salpetersauren Zinnoxids die Umwandlung des letzteren in die andere Modification herbeigeführt wird, findet die Trennung der Säure von dem Zinnoxide statt. Auch in

dem Verhalten der Zinnchlorid und Metazinnchlorid enthaltenden wässrigen Auflösungen zeigt sich der erwähnte Unterschied. Die Auflösung des Metazinnchlorids (aus Metazinnoxydhydrat und Salzsäure bereitet) verliert beim Verdunsten unter einer Glocke neben Kalk und Schwefelsäure, selbst wenn zu Anfang Salzsäure im Ueberschuss war, auch einen Theil der an das Zinnoxyd gebundenen Salzsäure und der hierbei erhaltene feste, vollkommen amorphe gummiartige Rückstand besteht aus gewässertem Zinnchlorid in Verbindung mit Zinnoxydhydrat. Derselbe ist in wenig Wasser auflöslich; die Lösung wird durch Zufügung von mehr Wasser gefällt. Zur Ermittlung seiner Zusammensetzung erfolgte zunächst die Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff und darauf die Fällung des Chlors mittelst Silberlösung. Es ergaben:

Substanz	Zinnoxyd.	Chlorsilber.
1,772	1,352	1,228
1,954	1,496	1,386

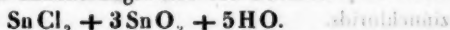
daraus

Zinn	60,00 — 60,18
Chlor	17,09 — 17,49

woraus sich berechnet:

Zinnchlorid	31,3 Proc.
Zinnoxyd	58,5
Wasser	10,2
	100,0 Proc.

Hierauf paßt annäherungsweise die Formel:



Es ist sehr wahrscheinlich, daß unter abgeänderten Umständen basische Zinnchloride von anderer Zusammensetzung gebildet werden können, hier handelt es sich nur um den Nachweis der obigen Behauptung, daß beim Eintrocknen der sauren Metazinnchloridlösungen ein Theil der mit dem Zinnoxyde verbundenen Salzsäure entweicht. Das wasserhaltige Chlortitan verhält sich ähnlich<sup>1)</sup>.

Der durch überschüssige Salzsäure aus einer Auflösung

1) Pogg. Ann. Bd. 120, S. 287.

von Metazinnchlorid gefällte Niederschlag verliert beim Abtrocknen auf einem Ziegelsteine neben Schwefelsäure gleichfalls einen Antheil der an das Zinnoxid gebundenen Salzsäure; es resultirt nach Entfernung der Feuchtigkeit ein gelblicher amorpher Körper, dessen Untersuchung zu folgenden Resultaten führte:

Substanz.	Zinnsäure.	Chlorsilber.
1,435	1,084	0,794
1,035	0,779	0,587

daraus

Zinn	59,36 — 59,23
Chlor	13,72 — 14,01

hieraus berechnet sich:

Zinnchlorid	25,6
Zinnoxid	61,0
Wasser	13,4
	<hr/> 100,0

wonach auf 1 Sn Cl<sub>2</sub> etwa 4 Sn O<sub>2</sub> kommen.

Aus den wässrigen Lösungen des flüchtigen Chlorids resultirt bekanntlich das krystallisirte Hydrat desselben.

Das gewöhnliche Zinnoxid hält mithin die Säure fester gebunden als das Metazinnoxid, welches demnach als eine schwächere Basis aufzufassen ist. Das abweichende Verhalten der Auflösungen von gewöhnlichem und von Metazinnchlorid beim Destilliren, wobei, nach H. Rose's<sup>1)</sup> Beobachtungen, die letztere Lösung viel freie Salzsäure entbindet, sprechen für die geringe Beständigkeit des Metazinnchlorids.

Ein anderer Weg zur Darstellung basischer Chlorzinnverbindungen ist der, daß direct Zinnoxidhydrat mit Zinnchloridlösungen in Berührung gebracht wird.

Wenn man in die nicht zu verdünnte Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids in Wasser unter gelindem Erwärmen Zinnoxidhydrat (aus der Lösung des flüchtigen Chlorids mit Marmor gefällt) portionenweise einträgt, so werden große Mengen des Oxyds aufgelöst, wobei, selbst wenn

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 564.



eine große Menge des Hydrats aufgenommen ist, die Flüssigkeit klar bleibt, bis endlich ein Punkt eintritt, wo bei vermehrter Aufnahme die Lösung gelatinös wird. Scharf zu bestimmen ist diese Gränze indessen nicht. Wird die noch klare, filtrirbare Lösung in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich Zinnoxid in großer Menge aus.

Dieses hierbei erzeugte basische Zinnchlorid ist sonach in wenig Wasser auflöslich, es wird aber wie die eben beschriebenen Producte durch mehr Wasser zersetzt. Das Verhältniß in dem hier Zinnchlorid und Zinnsäure gebunden sind, ergab sich aus der Bestimmung von Zinn und Chlor in derartig bereiteten klaren, filtrirten Auflösungen. Es wurden gefunden:

Zinnoxid.	Chlorsilber.
1,900	1,210
2,631	1,944

daraus berechnet:

Zinn.	Chlor.
1,493	0,300
2,068	0,482

wonach sich also die Mengen des Zinns an Chlor und an Sauerstoff gebunden, wie 1 : 5 und 1 : 4 verhalten, demnach die in den Lösungen befindlichen Oxydchloride den Formeln:



entsprechen. Es bestehen, wie oben bemerkt, noch basischere Verbindungen; dieselben sind aber nicht mehr in Wasser auflöslich.

Die Auflösungen von Zinnchlorid in Wasser werden bekanntlich durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und zwar soll die Fällung der Metazinnsäure enthaltende Lösung bei erheblich geringerer Verdünnung als die des flüchtigen Chlorids erfolgen. Es ist hierauf sogar eine Unterscheidung der beiden Modificationen der Zinnsäure basirt worden. Versuche haben ergeben, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung eines Niederschlages durch verdünnte Schwefelsäure aus Zinnchloridlösung erfolgt, wenn auf 1 Th.

flüchtiges Chlorid mehr als 40 Th. Wasser in der Lösung vorhanden sind. Diese Verdünnungs-Gränze liefs sich für die Metazinnchloridlösung zwar nicht mit Sicherheit ermitteln, da die Lösung des letzteren nicht leicht ohne einen Säureüberschufs herzustellen ist, und letzterer die Fällung beeinträchtigt; indessen erwies sich doch, dafs das Verhalten der Auflösungen zu Schwefelsäure zur Unterscheidung der Modificationen nicht geeignet ist. Am sichersten erkennt man an der durch Zinnchlorür bewirkten Färbung die Anwesenheit des Metazinnoxyds.

Die mit Schwefelsäure erzeugten Niederschläge, aus möglichst concentrirten Lösungen gefällt, enthalten nur wenig Schwefelsäure; der aus gewöhnlichem Zinnchlorid gefällte Niederschlag gab auf 1,151 Substanz 0,111 schwefelsauren Baryt, enthielt also 3,3 Proc. Schwefelsäure, der aus Metazinnchlorid gefällte auf 1,624 Substanz 0,113 schwefelsauren Baryt, er enthielt somit 2,3 Proc. Schwefelsäure. Die hier stattfindende Abscheidung eines nur wenig Schwefelsäure enthaltenden Niederschlages aus der Lösung dieser Oxyde in Salzsäure ist eine auffallende Erscheinung.

Aus dem Mitgetheilten geht also hervor, dafs die beiden isomeren Hydrate der Zinnsäure durch einen verschiedenen Wassergehalt sich nicht von einander unterscheiden, und dafs denselben eine verschiedene Sättigungscapacität, oder gar ein verschiedenes Atomgewicht nicht beizumessen ist. Dieselben unterscheiden sich in ihrem Verhalten zu Säuren; die Zinnsäure ist eine stärkere Base als die Metazinnsäure, welche letztere beim Verdunsten der Salzsäurelösung einen Theil der Säure leicht entweichen läfst, und mit der Salpetersäure sich nicht vereinigt. Sie unterscheiden sich ferner durch das bekannte Verhalten der Metazinnsäure zu Zinnchlorür, sowie durch die Fällbarkeit des Metazinnchlorids durch concentrirte Salzsäure. Die Bildung der Metazinnsäure aus der ersten Modification findet durch den Einflufs der Wärme leicht statt, weshalb die Entstehung derselben bei Oxydation von Zinn mit Salpeter-

säure stets erfolgt, wenn die concentrirte Säure auf das Metall wirkt und in Folge der hierbei entbundenen Wärme eine erhebliche Temperaturerhöhung stattfindet. Bei entsprechender Kühlung entsteht gewöhnliche Zinnsäure, welche von der Salpetersäure aufgelöst wird.

#### IV. Mineralogische Mittheilungen; von Prof. G. vom Rath in Bonn.

(Fortsetzung III.)

11. Ueber den Dufrénoyzit und zwei andere im rhombischen (zwei- und zweigliedrigen) Systeme krystallisirende Schwefelverbindungen (Skleroklas und Jordanit) aus dem Binnenthale.

Damour analysirte (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3 Série, T. XIV, p. 379) ein graues Schwefelmetall auf weißem Dolomit des Binnenthals, und fand die Zusammensetzung desselben der Formel  $Pb^2 As$  entsprechend. Diesem Mineral von neuer und eigenthümlicher Mischung legte er den Namen Dufrénoyzit bei. Es entging Damour allerdings die richtige Erkenntniß der Krystallform des von ihm untersuchten Minerals, indem er in Begleitung des Dufrénoyzits vorkommende reguläre Formen für Krystalle der analysirten Substanz hielt. Dieser krystallographische Irrthum wurde durch Sartorius v. Waltershausen (diese Ann. Bd. 94, S. 115 bis 133) berichtigt, indem er nachwies, daß die regulären Krystalle (Binnit) eine dem Enargit ähnliche Mischung von Schwefelarsenik mit Schwefelkupfer ( $Cu^3 As^2$ ) sind, und daß die Verbindung von Schwefelarsenik mit Schwefelblei im rhombischen Systeme krystallisire. Damour selbst berichtigte etwas später seinen Irrthum, indem er, wenngleich nur qualitativ, einen jener regulären Krystalle

untersuchte, und die von S. v. Waltershausen mitgetheilte Analyse Uhrlaub's bestätigte.

Jene kristallographische Irrung gab Veranlassung den Namen Dufrénoysit dem von Damour analysirten Mineral zu nehmen, und auf jene regulären Krystalle zu übertragen. Da diese Namen-Aenderung ungerechtfertigt ist, wie bereits durch Des Cloizeaux hervorgehoben worden <sup>1)</sup> (*Ann. des mines*, 5 Série, T. VIII, p. 389), so scheint es geboten, den Namen Dufrénoysit demjenigen Mineral zu belassen, welchem die Mischung  $Pb^2As$  zukommt <sup>2)</sup>. Es soll nun nachzuweisen versucht werden: zunächst, daß die Krystallform des Dufrénoysit's bisher nicht erkannt worden ist, indem weder S. v. Waltershausen, noch Heufser, Des Cloizeaux und Marignac zu ihren kristallographischen Bestimmungen Dufrénoysit-Krystalle besaßen, dann daß außer dem Dufrénoysit und mit demselben zwei von ihm verschiedene rhombische Schwefel-Verbindungen vorkommen, von denen ich die eine mit dem Namen Skleroklas, die andere Jordanit zu bezeichnen mir gestatten werde <sup>3)</sup>.

1) »M. Damour a en effet entendu appliquer le nom de Dufrénoysite au sulfo-arséniure de plomb qu'il a analysé le premier, et dont la forme avait été regardée à tort comme appartenant au système cubique; cette erreur crystallographique est suffisamment rectifiée maintenant par les observations de M. de Waltershausen et par les nouvelles déterminations que je viens de donner: ce qui reste bien prouvé, c'est que la substance dont l'analyse a été faite par M. Damour possède une composition et une forme cristalline qui n'appartiennent à aucun autre mineral, et qu'elle constitue par conséquent une véritable espèce dont rien n'autorise à changer le nom primitif.«

2) Die Bemerkung Kennigott's Uebers. Min. Försch. 1856 u. 1857, S. 176, »Binnit wurde von Wisner das orthorhombische Mineral früher benannt, als es Damour untersuchte«, ist nicht zutreffend. Denn Hr. Wisner in seinen beiden Publicationen über das Binnenthaler Mineral (Neues Jahrb. 1839, S. 557 und 1840 S. 216) legte demselben keinen Namen bei. Bei Entscheidung in Betreff der Priorität einer Benennung können doch nur gedruckte Angaben in Betracht kommen.

3) Der Name Skleroklas wurde von S. v. Waltershausen aufgestellt, welcher aus seinen Untersuchungen den Schluß zieht, daß der Dufré-

In einer wie schwierig zu entwirrenden Weise die rhombischen Schwefel-Verbindungen des Binnenthals in den bisherigen Darstellungen verwechselt worden sind, leuchtet aus der Thatsache ein, daß in der Arbeit von Des Cloizeaux »sur les formes cristallines de la Dufrénoysite« a. a. O. die zahlreichen Längs- und Querprismen, deren Bestimmung vorzugsweise nach Marignac's Messungen geschah, dem Skleroklas angehören, während die beiden kleinen Krystalle (s. p. 390 und Taf. VII Fig. 3, 3a und 4) einer andern Mineralgattung, dem Jordanit, zuzurechnen sind.

Dieser Ausspruch könnte allzukühn erscheinen, einem Forscher wie Des Cloizeaux gegenüber, um so mehr da ich die seinen Untersuchungen zu Grunde liegenden Krystalle nicht selbst gesehen, dennoch wird der Beweis aus der folgenden Darstellung sich ergeben.

#### I. Dufrénoysit.

Einen fast zollgroßen Krystall dieses Minerals erwarb ich im August 1863 im Binnenthale. Die chemische Analyse einiger Fragmente dieses Krystalls vollführte unter specieller Leitung des Prof. Landolt Hr. Dr. Berendes <sup>1)</sup>.

Landolt bestimmte das spec. Gew. wie folgt:

Rohes spec. Gew. gegen Wasser von 10° C. = 5,5616 <sup>2)</sup>

noysit (in Damours Sinne) ein Gemenge zweier Mineralien darstelle, des Skleroklas und Arsenomelans, wie er sie nannte, welche als isomorphe und vikariirende Species von ihm angesehen werden. Kenngott, indem er diese Hypothese einer Discussion unterwirft (Min. Forsch. im J. 1855, S. 108) sagt: »Beide Species, Skleroklas und Arsenomelan sind nur durch Rechnung gewonnen, und als solche nicht anzuerkennen.« Wenngleich demnach keine Verpflichtung vorhanden ist, jene Namen in der Wissenschaft beizubehalten, scheint es dennoch passend den vielfach gebrauchten Namen Skleroklas zu bewahren.

Als ein Zeichen der Anerkennung und Dankbarkeit gegenüber Hrn. Dr. Jordan in Saarbrücken, erlaube ich mir, ein Mineral nach ihm zu benennen, da er dasselbe sammelte und mir, zu unbedingter Verfügung stellte.

1) *De Dufrénoysite vallis Binnensis.* Diss. inaug. Bonnae 1864.

2) Ich selbst bestimmte das spec. Gew. kleiner, ganz reiner Stücke bei 21° C. = 5,569.

reducirt auf den luftleeren Raum gegen Was-  
ser von 10° = 5,5556

reducirt auf Wasser von 4° = 5,5545

Die Resultate der beiden Analysen sind:

	I.	II.
Angew. Substanz	1,8998	0,9540
Schwefel	23,27	23,11
Silber	0,05	} nicht bestimmt
Eisen	0,30	
Blei	53,62	
Arsenik	21,76	21,35
	99,00	

Nimmt man an, daß das Silber als Ag, das Eisen als Fe, das Blei als Pb, das Arsenik als As vorhanden seyen, so verlangen die gefundenen Metalle der Analyse I folgende Schwefelmengen:

Silber	0,007	} 8,467
Eisen	0,17	
Blei	8,29	
Arsenik	13,93	
	22,397	

Es ist demnach die Summe des gefundenen Schwefels fast um 1 Proc. größer als die berechnete, was auf einen kleinen Verlust an Metallen, nach Landolt's Vermuthung, an Blei deutet. Die Schwefelmenge der Sulfobasen verhält sich zu der mit dem Arsenik verbundenen Schwefelmenge wie die Zahlen

1,83 : 3 oder 2 : 3,28.

Die gefundene Zusammensetzung führt unter Berücksichtigung eines wahrscheinlichen kleinen Verlustes an Blei zu der Formel:



welche verlangt

Schwefel	22,10
Blei	57,18
Arsenik	20,72
	100,00

Das untersuchte Mineral ist demnach Halb-Schwefelarsenikblei, und entspricht vollkommen der von Damour angegebenen Zusammensetzung des Dufrénoysits. Damour führte folgende drei Analysen mit derben Stücken dieses Minerals aus

Schwefel	22,18	22,40	22,30
Arsenik	20,73	20,69	20,87
Blei	57,09	55,40	56,61
Silber		0,21	0,71
Kupfer		0,30	0,22
Eisen		0,44	0,32
		99,44	101,03

Das spec. Gewicht wurde von Damour bestimmt = 4,549.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, daß die von Damour untersuchte derbe Masse und der in Landolt's Laboratorium zerlegte Krystall demselben Mineral angehören.

Die Krystallform des Dufrénoysits gehört dem rhombischen System an, s. Taf. III Fig. 1 und 2.

Axen-Verhältniß:  $a$  (Längsaxe) :  $b$  (Queraxe) :  $c$  (Verticalaxe)  
0,938 : 1 : 1,531

Es wurden außer der Quer-, Längs- und Endfläche folgende Formen beobachtet: ein verticales rhombisches Prisma  $m$ , zwei Octaëder  $o$  und  $2o$ , fünf Querprismen  $2d$ ,  $d$ ,  $\frac{2}{3}d$ ,  $\frac{1}{2}d$ ,  $\frac{1}{4}d$ , und drei Längsprismen  $f$ ,  $\frac{2}{3}f$ ,  $\frac{1}{2}f$ .

Auf jene Axen bezogen erhalten die Flächen folgende Zeichen:

$$\begin{aligned} a &= (a : \infty b : \infty c), \infty \bar{P} \infty \\ b &= (b : \infty a : \infty c), \infty \bar{P} \infty \\ c &= (c : \infty a : \infty b), 0 P \\ m &= (a : b : \infty c), \infty P \\ o &= (a : b : c), P \\ 2o &= (a : b : 2c), 2P \\ d &= (a : c : \infty b), \bar{P} \infty \\ 2d &= (\frac{1}{2}a : c : \infty b), 2\bar{P} \infty \end{aligned}$$



$$\frac{2}{3}d = (\frac{2}{3}a : c : \infty b), \frac{2}{3}\bar{P}\infty$$

$$\frac{1}{2}d = (2a : c : \infty b), \frac{1}{2}\bar{P}\infty$$

$$\frac{1}{4}d = (4a : c : \infty b), \frac{1}{4}\bar{P}\infty$$

$$f = (b : c : \infty a), P\infty$$

$$\frac{2}{3}f = (\frac{2}{3}b : c : \infty a), \frac{2}{3}\bar{P}\infty$$

$$\frac{1}{2}f = (2b : c : \infty a), \frac{1}{2}\bar{P}\infty$$

Der Berechnung der Axen wurde zu Grunde gelegt die Messung folgender zwei Kantenwinkel:

$$d : c = 121^{\circ} 30' \text{ und } \frac{2}{3}f : c = 134^{\circ} 25'.$$

Bezeichnet man die makrodiagonale Octaöder-Endkante mit X, die mikrodiagonale mit Y, die Mittelkante mit Z, den Neigungswinkel der Kante X zur Axe c durch  $\alpha$

$$\text{ " " " Y " " " } \beta$$

$$\text{ " " " Z " " b " } \gamma$$

so berechnen sich aus obigen Messungen für das Octaöder o

$$X = 96^{\circ} 31', \quad Y = 102^{\circ} 41', \quad Z = 131^{\circ} 50'$$

$$\alpha = 33^{\circ} 9', \quad \beta = 31^{\circ} 30', \quad \gamma = 43^{\circ} 10\frac{1}{2}'$$

für das Octaöder 2o

$$X = 89^{\circ} 15', \quad Y = 96^{\circ} 13', \quad Z = 154^{\circ} 48'$$

$$\alpha = 18^{\circ} 5', \quad \beta = 17^{\circ} 2', \quad \gamma = 43^{\circ} 10\frac{1}{2}'$$

Es ergeben sich ferner folgende Kantenwinkel:

	Berechnet.	Gemessen.
$\frac{1}{4}d : c =$	$157^{\circ} 48\frac{1}{2}'$	
$\frac{1}{2}d : c =$	140 47	$140^{\circ} 50'$
$\frac{2}{3}d : c =$	132 35 $\frac{1}{3}$	132 36
$d : c =$		$*121^{\circ} 30'$
$2d : c =$	107 2	
$\frac{1}{3}f : c =$	142 34	142 45
$\frac{2}{3}f : c =$		$*134 25$
$f : c =$	123 9	
$o : c =$	114 5	
$2o : c =$	102 36	
$o : b =$	128 39 $\frac{1}{2}$	
$2o : b =$	131 53 $\frac{1}{2}$	
$m : b =$	133 10 $\frac{1}{2}$	

	Berechnet.	Gemessen.
$o : a$	$= 131^{\circ} 45'$	
$2o : a$	$= 135 \quad 22$	
$m : a$	$= 136 \quad 49\frac{1}{2}$	$136^{\circ} 45'$
$\frac{1}{4}d : \frac{1}{4}f$	$= 125 \quad 44$	
$\frac{1}{2}d : \frac{2}{3}d$	$= 122 \quad 50$	
$d : f$	$= 106 \quad 36$	
$\frac{1}{4}d : o$	$= 129 \quad 0$	
$\frac{1}{2}d : o$	$= 137 \quad 42$	
$\frac{2}{3}d : o$	$= 140 \quad 1\frac{1}{2}$	
$d : o$	$= 141 \quad 20\frac{1}{2}$	
$d : 2o$	$= 136 \quad 7$	
$2d : 2o$	$= 138 \quad 6\frac{1}{2}$	
$o : \frac{1}{4}f$	$= 134 \quad 43\frac{1}{2}$	
$o : \frac{2}{3}f$	$= 137 \quad 2$	
$o : f$	$= 138 \quad 15$	
$2o : f$	$= 132 \quad 43$	
$o : 2o$	$= 168 \quad 31$	$168 \quad 30''$
$2o : m$	$= 167 \quad 24$	$167 \quad 29$
$o : m$	$= 155 \quad 55$	$155 \quad 54$
$m : m'$	$= 93 \quad 39$	
$2d : d$	$= 165 \quad 32$	
$\frac{2}{3}d : d$	$= 168 \quad 54\frac{1}{2}$	$168 \quad 53$
$\frac{1}{4}d : \frac{1}{4}d$	$= 162 \quad 58\frac{1}{2}$	
$d : a$	$= 148 \quad 30$	$148 \quad 29$
$2d : a$	$= 162 \quad 58$	$162 \quad 58$
$\frac{2}{3}d : \frac{1}{4}d$	$= 171 \quad 48\frac{1}{2}$	$171 \quad 48$
$f : b$	$= 146 \quad 51$	$146 \quad 46$
$\frac{2}{3}f : b$	$= 135 \quad 35$	$135 \quad 35$
$\frac{1}{2}f : f$	$= 160 \quad 35$	
$\frac{1}{2}f : \frac{2}{3}f$	$= 171 \quad 51$	$172 \quad 0$
$f : m$	$= 124 \quad 57$	$125 \quad 7$

Die Dufrénoysit-Krystalle stellen sich dar als dicke rektanguläre Tafeln mit mehreren Längs-, vielen Querprismen, und untergeordneten Flächen der Octaëder und des verticalen Prismas. Die Gröfse beträgt zuweilen 1 Zoll und mehr. Die Querfläche  $a$ , sowie die Querprismen sind

fein parallel ihrer Combinationskaute gestreift: ebenso tragen die Flächen des verticalen Prismas und der beiden Octaëder eine feine horizontale Streifung. Zwillinge habe ich nicht beobachtet. Eine vollkommene Spaltbarkeit geht parallel der Endfläche *c*. Der Bruch ist muschlig. Undurchsichtig, metallglänzend, schwärzlich-bleigrau.

Sehr spröde und zerbrechlich. Härte gleich Kalkspath. Strich röthlichbraun. Im Kolben dekrepitiren kleine Stücke des Dufrénoysits nur schwach. Das Mineral schmilzt und giebt ein Sublimat von Schwefel und Schwefelarsenik. In der offenen Röhre erhitzt, erhält man keinen Geruch nach Arsenik, sondern nur von schwefliger Säure. Gleichzeitig bildet sich im oberen Theil der Röhre ein gelbes Sublimat von Schwefel, im untern ein weisses Sublimat von arseniger Säure. Auf Kohle dekrepitirt das Mineral bei der ersten Berührung der Flamme, schmilzt leicht, verflüchtigt sich bis auf ein kleines Silberkorn, welches mit Phosphorsalz geschmolzen in der äusseren Flamme ein wasserhelles, in der innern ein in der Hitze wasserhelles, beim Erkalten gelb und undurchsichtig werdendes Glas giebt. Der weisse Beschlag ist arseniksaures Bleioxyd; er verschwindet nämlich, wenn von Neuem in der innern Flamme erhitzt mit Arsenikgeruch und Hinterlassung von Blei-Kügelchen.

Nur vier Dufrénoysit-Krystalle kenne ich bisher: der schönste (20<sup>mm</sup> lang, 8<sup>mm</sup> dick) befindet sich in der Sammlung des Hrn. Wisser in Zürich. Dieser verehrte Freund hatte die große Güte jenen Krystall mir zu übersenden; so wurde es mir möglich, obige Messungen auszuführen. Dem Hrn. Wisser wurde der Krystall von Dr. Ch. Heufser (der ihn selbst aus dem Binnenthale mitbrachte) verehrt. Indefs besaß Heufser den Krystall noch nicht, als er seinen Aufsatz »Ueber Dufrénoysit etc.« schrieb (Diese Ann. Bd. 97, S. 115). Er muß ihn von seiner letzten Wanderung mitgebracht haben, und durch seine darauf folgende Uebersiedlung nach dem südlichen Amerika (wodurch er leider den mit so großer Auszeichnung begonnenen krystallographischen und optischen Untersuchungen ent-

zogen wurde) an der genaueren Bestimmung desselben verhindert worden seyn. Einen noch größeren Dufrénoysit besitzt Hr. Dr. Jordan; seine Gröfse beträgt reichlich 1 Zoll, sein absolutes Gewicht 18,5 Grm., das. spec. des ganzen Krystalls = 5,337, woraus mit Rücksicht auf das wahre spec. Gew. folgt, dafs der Krystall Hohlräume einschließt. Dieser Krystall ist in Bezug auf seine Ausbildung dem Wiser'schen ganz gleich, und bietet alle oben bestimmten Flächen dar. Er ist etwas verstossen und die Flächen zum Theil matt; doch ist die horizontale Streifung auf den Octaëder-Flächen deutlich. Der dritte Krystall wurde theilweise zu obiger Analyse verwandt, ein vierter kleinerer befindet sich jetzt in der Königl. Univ. Samml. zu Berlin.

Aus den früheren Untersuchungen über die Schwefel-Verbindungen des Binnenthals (von S. v. Waltershausen, Heufser, Des Cloizeaux) ist nicht mit Bestimmtheit zu ersehen, ob auch nur Ein Dufrénoysit-Krystall diesen Mineralogen bekannt war. Doch ist es nicht unmöglich, dafs einer jener drei Krystalle, an denen Des Cloizeaux seine Bestimmungen ausführte, dem Dufrénoysit angehört. Es ist der in seiner Fig. 2 dargestellte *«cristal de 33<sup>mm</sup> de longueur, sur 12<sup>mm</sup> de largeur et 7<sup>mm</sup> d'épaisseur»*. Ich knüpfe diese Vermuthung nicht sowohl an die ganz ungewöhnliche Gröfse des Krystalls (im Vergleiche zu den fast stets sehr kleinen Krystallen der andern rhombischen Schwefel-Verbindungen), als vielmehr an die Worte: *«le gros cristal paraît au contraire offrir un clivage parallèle à la base de la forme primitive»* (entsprechend der Endfläche *c*). Die Flächen dieses Krystalls sind matt und wenig eben, so dafs sie nicht mit dem Reflexions-Goniometer bestimmt werden konnten.

Das Krystallsystem des Dufrénoysits hat eine recht merkwürdige Eigenthümlichkeit, welche hervorgehoben zu werden verdient. Die Kanten des rhombischen Hexaids, gebildet durch Quer-, Längs- und Endfläche *abc*, werden nämlich durch Flächenpaare (*m*,  $\frac{2}{3}f$  und  $\frac{2}{3}d$ ) in einer solchen

Weise abgestumpft, daß die Combinationskanten nur wenig von einander verschieden sind. Es bildet nämlich

$$m : m' \text{ über } a = 93^\circ 39'$$

$$d : d' \text{ über } a = 94^\circ 49'$$

$$f : f' \text{ über } b = 91^\circ 10'$$

Wollte man die Axen des Dufrénoysits herleiten aus einem (nicht beobachteten) Octaëder ( $a : b : c$ ), dessen Endkanten durch  $f$  und  $k$  abgestumpft würden, so erhielt man die Axenlängen  $a : b : c = 0,938 : 1 : 1,0207$  oder  $= 0,919 : 0,980 : 1$ .

Keinem andern Systeme steht das Dufrénoysit-System näher als demjenigen des Bournonits. Dasselbe bietet dar ein verticales Prisma, über der Querfläche  $= 93^\circ 40'$  ein Querprisma, über der Querfläche  $= 87^\circ 26'$  ein Längsprisma, über der Längsfläche  $= 83^\circ 48'$ .

Das verticale Prisma des Bournonits, dessen eine Fläche Symmetrie-Ebene bei den so häufigen Zwillingen dieses Minerals ist, entspricht also genau demjenigen des Dufrénoysits. Doch ist nicht daran zu denken, das System des Dufrénoysits auf dasjenige des Bournonits zurückzuführen. Auch fehlt letzterem die den Dufrénoysit auszeichnende Spaltbarkeit.

## II. Skleroklas.

Diefs zweite unter den rhombischen Schwefelmetallen des Binnenthals erscheint in kleinen, nadelförmigen Prismen, welche durch eine Längsstreifung oder Furchung ausgezeichnet sind. Auf dies Mineral beziehen sich vorzugsweise die früheren krystallographischen Untersuchungen, es ist Heufser's Binnit (d. Ann. Bd. 97, S. 120 bis 127) S. v. Waltershausen's Skleroklas. Dem Skleroklas gehörten an die von Marignac gemessenen *petits fragments très-éclatants, qui présentent, les uns une nombreuse série de faces situées dans une zone horizontale, les autres, une seconde série située dans une autre zone horizontale, perpendiculaire à la première et comprenant trois des quatre faces reconnues par M. Heufser; le cristal théorique (Pl. VII, Fig. 1) donne*

une idée de la disposition de toutes ces faces. Dieser Krystall ist auch dargestellt in Fig. 66 Taf. 235 des Atlas zu Dufrénoy's *Traité de Minéralogie*, 2 éd. Das Krystallsystem des Skleroklas, dessen Querprismen durch Heufser, dessen Längsprismen zuerst durch Marignac's Messungen festgestellt worden sind, ist leider von Des Cloizeaux dadurch verwirrt worden, daß derselbe Octaëder, welche an Krystallen einer andern Mineralgattung gemessen waren, dem Skleroklas zu Grunde legte.

Unter den in Rammelsberg's Mineralchemie aufgeführten Analysen des »Binnit's (Dufrénoysit)« S. 72, deren verschiedenartige Ergebnisse S. v. Waltershausen durch seine eigenthümliche Gruppen-Isomorphismus-Hypothese (wonach  $Pb''As$  (Arsenomelan) sich in allen Verhältnissen mit  $Pb''As$  (Skleroklas) verbinden soll) zu erklären versucht, betreffen mehrere unzweifelhaft Gemenge verschiedenartiger Mineralien, was um so weniger überraschen kann, da an demselben Orte im weissen Dolomit vier Mineralien sich finden (außer den drei rhombischen noch das bekannte reguläre Zweidrittel-Schwefelarsenikkupfer ( $Cu^3As^2$ ), der Binnit) welche man in derbem Zustande und in Bruchstücken an äußeren Kennzeichen nur schwierig unterscheiden kann. Unter den von S. v. Waltershausen und Uhrlaub ausgeführten Analysen befindet sich indeß eine <sup>1)</sup>, von welcher man mit Bestimmtheit annehmen kann, daß sie den Skleroklas betreffe; indem von v. Waltershausen ausdrücklich hervorgehoben wird: »daß nur Bruchstücke von Krystallen mit gestreiften Prismenflächen von einer hellbleigrauen Varietät vom spec. Gew. 5,393 einer sehr sorgfältigen Analyse unterworfen wurden, die folgendes Resultat ergab«.

1) In der »Mineralchemie«, S. 72, ist durch einen Druckfehler diese Analyse Hrn. Stockar-Escher zugeschrieben.

Schwefel	25,91		
Silber	0,42	verlangt $S = 0,06$	
Eisen	0,45	"	0,26
Blei	44,56	"	6,89
Arsenik	28,56	"	18,28
	<u>99,90</u>		<u>25,49</u>

Es verhält sich demnach hier die Schwefelmenge der Sulfobasen zu derjenigen des Arsens wie die Zahlen 1,18:3 was zu der Formel führt



welche verlangt

Schwefel	26,39
Blei	42,68
Arsenik	30,93
	<u>100,00</u>

Wenngleich die Uebereinstimmung zwischen der gefundenen und der berechneten Mischung keine vollkommene ist, so scheint mir dennoch die Analyse den Beweis zu führen, daß der Skleroklas jener Formel entsprechend zusammengesetzt ist, als Einfach-Schwefelarsenikblei. v. Waltershausen selbst zieht zwar aus seiner Analyse ein ganz anderes Resultat, indem er die untersuchten Krystalle als eine isomorphe Mischung seiner beiden Species betrachtet, und zwar von 3,124 Theilen  $\text{Pb}^{\text{III}}\text{As}$  (Arsenomelan) und von 1 Th.  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{As}$  (Skleroklas). Doch kann ich ihm in dieser Ansicht nicht folgen.

Der Skleroklas gehört zu den flächenreichsten rhombischen Systemen, und besitzt die Eigenthümlichkeit, daß während in zwei Zonen außerordentlich viele Flächenpaare entwickelt sind, andere Flächen, und namentlich Oktaëder-Flächen, überaus selten sind, s. Fig. 3 und 4<sup>1)</sup>.

- 1) In den Fig 3 und 4 ist die Queraxe  $b$  nach vorne gewendet, um die Vergleichung derselben mit denjenigen Descloiseaux's zu erleichtern. Eine Abweichung in der Auffassung von diesem ausgezeichneten Forscher war nöthig, um dem neu bestimmten Octaëder als Grundform die normale Stellung zu geben.



Axen-Verhältniss  $a : b : c = 0,539 : 1 : 0,619$ .

Es wurden von mir am Skleroklas beobachtet: ausser der Quer-, Längs- und Endfläche und einem Octaëder fünf Längs- und mit einiger Unsicherheit etwa zwölf Querprismen. Die Zahlen der von Des Cloizeaux angeführten Formen der beiden letzten Arten, ist noch etwas grösser. Doch ist in Bezug auf die Querprismen die Bestimmung eine sehr schwierige, da diese meist linearen Flächen ein in die Länge gezerktes Bild geben.

Auf jene Axen bezogen, erhalten die in meinen Zeichnungen dargestellten Flächen folgende Formeln:

$$a = (a : \infty b : \infty c), \infty \bar{P} \infty$$

$$b = (b : \infty a : \infty c), \infty \bar{P} \infty$$

$$c = (c : \infty a : \infty b), 0 P$$

$$o = (a : b : c), P$$

$$f = (b : c : \infty a), \bar{P} \infty$$

$$\frac{1}{3}f = (\frac{2}{3}b : c : \infty a), \frac{1}{3}\bar{P} \infty$$

$$\frac{2}{3}f = (\frac{1}{3}b : c : \infty a), \frac{2}{3}\bar{P} \infty$$

$$2f = (\frac{1}{2}b : c : \infty a), 2\bar{P} \infty$$

$$4f = (\frac{1}{4}b : c : \infty a), 4\bar{P} \infty$$

$$\frac{1}{8}d = (8a : c : \infty b), \frac{1}{8}\bar{P} \infty$$

$$\frac{1}{4}d = (4a : c : \infty b), \frac{1}{4}\bar{P} \infty$$

$$\frac{5}{14}d = (\frac{13}{14}a : c : \infty b), \frac{5}{14}\bar{P} \infty$$

$$\frac{5}{11}d = (\frac{11}{11}a : c : \infty b), \frac{5}{11}\bar{P} \infty$$

$$? \frac{1}{2}d = (2a : c : \infty b), \frac{1}{2}\bar{P} \infty$$

$$\frac{5}{9}d = (\frac{4}{9}a : c : \infty b), \frac{5}{9}\bar{P} \infty$$

$$\frac{5}{7}d = (\frac{2}{7}a : c : \infty b), \frac{5}{7}\bar{P} \infty$$

$$\frac{5}{6}d = (\frac{1}{6}a : c : \infty b), \frac{5}{6}\bar{P} \infty$$

$$d = (a : c : \infty b), \bar{P} \infty$$

$$\frac{5}{4}d = (\frac{3}{4}a : c : \infty b), \frac{5}{4}\bar{P} \infty$$

$$\frac{5}{3}d = (\frac{2}{3}a : c : \infty b), \frac{5}{3}\bar{P} \infty$$

$$? 5d = (\frac{1}{5}a : c : \infty b), 5\bar{P} \infty$$

$$10d = (\frac{1}{10}a : c : \infty b), 10\bar{P} \infty$$

Die Berechnung der Axen erfolgte aus den beiden gemessenen Kantenwinkeln

$$f : c = 148^{\circ} 15' \text{ und } f : o = 135^{\circ} 41'$$

Demnach beträgt für das Octaëder o

$$X = 91^{\circ} 22', \quad Y = 135^{\circ} 46', \quad Z = 105^{\circ} 3'$$

$$\alpha = 58^{\circ} 15\frac{1}{2}', \quad \beta = 41^{\circ} 3', \quad \gamma = 28^{\circ} 19'$$

Es ergeben sich ferner folgende Kantenwinkel:

	Berechnet.	Gemessen.	
$f : c = *148^{\circ} 15'$		v. R. 148° 6' Heufser	
$\frac{4}{3} f : o = 140 \ 28\frac{1}{2}$	140° 30'	140 19 H. A. von	
$\frac{2}{3} f : c = 137 \ 8$	136 32		
$2 f : c = 128 \ 56$	128 50	128 46 H.	
$4 f : c = 112 \ 0$	112 2	111 56 H.	
$\frac{1}{8} d : c = 171 \ 50$		{ 172 20 bis 172° 37' Ma- 171° M. rignac	
$\frac{1}{4} d : c = 163 \ 59$		163 10 bis 164 10 M.	
$\frac{5}{12} d : c = 157 \ 42$	157 30		
$\frac{5}{11} d : c = 152 \ 26$	151 36	152 36 bis 153° 8 M.	
$\frac{1}{5} d : c = 150 \ 8$			
$\frac{5}{9} d : c = 147 \ 28$	147 30	147 10 bis 148° 30' M. und Des Cloizeaux	
$\frac{5}{7} d : c = 140 \ 38\frac{1}{2}$		140 10 bis 140° 25 M.	
$\frac{5}{6} d : c = 136 \ 15\frac{1}{2}$		136 25 M.	
$d : c = 131 \ 3$	130 15	131 bis 132 30 M.	
$\frac{5}{4} d : c = 124 \ 52$		124 35 M.	
$\frac{5}{3} d : c = 117 \ 35$	118	117 bis 118° M.	
$5 d : c = 99 \ 53$			
$10 d : c = 94 \ 59$	94 58		
$o : c = 127 \ 28\frac{1}{2}$	126 40		
$f : o = *135 \ 41$			
$\frac{4}{3} f : o = 135 \ 9$	135 30		
$\frac{3}{2} f : o = 134 \ 35\frac{1}{2}$			
$2 f : o = 132 \ 28$	132 56		
$4 f : o = 125 \ 14\frac{1}{2}$			
$\frac{1}{8} d : o = 134 \ 33$			
$\frac{1}{4} d : o = 141 \ 10$			
$\frac{5}{12} d : o = 145 \ 54$			

	Berechnet.	Gemessen.
$\frac{5}{3} d:o =$	149 37	
$\frac{5}{9} d:o =$	152 42,5	
$\frac{5}{6} d:o =$	155 59	
$\frac{5}{6} d:o =$	157 19	
$d:o =$	157 53	
$\frac{5}{4} d:o =$	157 5	
$\frac{5}{3} d:o =$	154 17	
$5 d:o =$	142 26,5	
$10 d:o =$	138 29,5	
$\frac{5}{9} d:f =$	135 48	135 42.

Die Krystalle des Skleroklas bieten einer genaueren Bestimmung sehr große Schwierigkeiten dar. Es sind mehr oder weniger gerundete oder durch die Endfläche *c* breite Prismen, welche in der der Axe *b* parallelen Zone eine sehr große Zahl von Flächen besitzen. Parallel dieser Axe sind die Prismen gestreift, gefurcht, oder sie stellen einen Complex mehrerer mit einander verwachsener Krystallnadeln dar. Die Flächen dieser Zone geben am Goniometer fast nie ein gutes Bild, sondern meist ein lang gezerrtes, so daß man die Flächenneigung kaum auf Einen Grad genau bestimmen kann, die Längsprismen  $f, \frac{4}{3}f, 2f, 4f$  sind ziemlich gut ausgebildet, so daß ihr Parameter-Verhältniß mit Sicherheit zu bestimmen war, und auch schon von Heufser bestimmt worden ist.  $\frac{3}{2}f$ , welches ich nur an einem Krystalle sah, gab ein schlechtes Bild. Das Octaëder beobachtete ich gleichfalls nur an einem Krystall, welcher außerdem meßbare Flächen der Längsprismen besaß, dessen Querprismen sich indess leider nicht messen ließen. An diesem Krystall wurden die beiden oben angeführten Fundamentalwinkel gemessen, und dann versucht, die an andern Krystallen annähernd gemessenen Querprismen in ein einfaches Parameter-Verhältniß zum Octaëder zu bringen. Die Endigung der Skleroklas-Prismen wird zuweilen allein durch die matte Längsfläche gebildet. Es kann demnach nicht geleugnet werden, daß die Formeln der Querprismen mit einiger Unsicherheit behaftet sind. Da die

Flächenzahl in dieser Zone so groß (Des Cloizeaux führt achtzehn Prismen dieser Zone auf), die Reflexe meist sehr unbestimmt sind, so ließen sich die erhaltenen Kantenwinkel vielleicht auch mit etwas verschiedenen Flächenformeln vereinigen. Es erhellt dies auch aus der Betrachtung des *Tableau des incidences* in Des Cloizeaux's Arbeit. — Nur durch Auffindung besserer Krystalle wird es möglich werden, die Zahl und Neigungen der Querprismen genau zu bestimmen.

Die Skleroklas-Krystalle sind meist nur 1 bis 2 Linien lang, dabei sehr dünn, an ihren Enden sind sie gewöhnlich verbrochen, da sie sehr spröde sind. Frisch aus dem Fels genommen, und dem Sonnenlichte ausgesetzt, zerspringen sie zuweilen, so daß die kleinen Stücke gewaltsam weggeschleudert werden, was auch schon Heufser berichtet. — Der Skleroklas ist recht deutlich spaltbar parallel der Endfläche *c*. Der Bruch muschlig, undurchsichtig, metallglänzend. Härte gleich Kalkspath. Strich rötlichbraun, wie beim Dufrénoysit. Der Skleroklas, im Kolben erhitzt, dekrepitirt stark, was ihn vom Dufrénoysit unterscheidet. Im Uebrigen verhalten sich beide Mineralien vor dem Löthrohre gleich. Die Messungen der Längsprismen und des Octaëders führte ich vorzugsweise an vier kleinen Krystallen (deren Länge 2 bis 2,5<sup>mm</sup>, Dicke 0,5 bis 1<sup>mm</sup>) aus der Sammlung des Hrn. Wiser aus, welche keine meßbaren Querprismen besitzen. Diese letztern bestimmte ich, so weit es möglich war, an Krystallen die ich selbst aus dem Binnenthale mitgebracht. Jene kleinen Krystalle benutzte auch bereits Heufser zu seinen Bestimmungen, indem er denselben eine von der unserigen verschiedene Stellung gab. Unsere Endfläche *c* ist nämlich Heufser's Querfläche. Dieser Forscher erwähnt auch bereits die Octaëderfläche, ohne dieselbe indeß messen zu können, was mir bei Anwendung einer hellen Lampe möglich war.

Des Cloizeaux's Fig. 1, welche derselbe *un cristal théorique* nennt, giebt eine Anschauung der zahlreichen Flächenpaare, welche theils der Axe *b*, theils der Axe *a* parallel gehen. Was die beiden Messungen S. v. Wal-

tershausen's betrifft, so bemühten sich bereits Heufser und Des Cloizeaux vergeblich dieselben mit ihren eigenen Messungen in Einklang zu bringen.

### III. Der Jordanit

ist von den drei rhombischen Schwefelverbindungen des Binnenthals die seltenste.

Der Strich ist rein schwarz, wodurch man den Jordanit leicht von den beiden vorigen unterscheidet, dekrepitiert im Kolben nicht, schmilzt viel schwerer als jene, scheint im Sublimat eine etwas grössere Menge von Schwefelarsenik zu geben. Auf der Kohle schmilzt er, breitet sich aus, und verflüchtigt sich fast vollständig, bis auf ein ganz geringes Silberkorn, welches mit Phosphorsalz keine deutlich gelbe, vielmehr eine grau gefärbte Perle giebt.

Das Krystallsystem des Jordanits weist ein verticales rhombisches Prisma auf, dessen vordere Kante nicht sehr verschieden ist von  $120^\circ$ , und besitzt, wie so viele rhombische Systeme mit einem ähnlichen Prismenwinkel, eine grosse Neigung zur Zwillings- resp. Drillingsbildung. In der That sind die beiden einzigen mit bekannten Krystalle dieses Minerals Zwillingsbildungen. Der in Fig. 5 Taf. III gezeichnete Krystall ist demnach in etwas hypothetisch, während Fig. 6 den der Messung zu Grunde liegenden aufgewachsenen Zwillingskrystall, Fig. 7 die gerade Projection eines ringsum ausgebildeten Zwillings darstellt.

**Axen-Verhältniss:**  $a : b : c = 0,3375 : 1 : 2,0308$

Es wurden beobachtet: die Endfläche  $c$ , das verticale rhombische Prisma, neun Octaëder und eine gleiche Zahl von Längsprismen. Auf jene Axen bezogen, erhalten die beobachteten Flächen und Formen folgende Bezeichnungen:

$$c = (c : \infty a : \infty b), \quad 0P$$

$$m = (a : b : \infty c), \quad \infty P$$

$$o = (a : b : c), \quad P$$

$$\frac{1}{2}o = (a : b : \frac{1}{2}c), \quad \frac{1}{2}P$$

$$\frac{1}{3}o = (a : b : \frac{1}{3}c), \quad \frac{1}{3}P$$

$$\frac{2}{3}a = (a : b : \frac{2}{3}c), \quad \frac{2}{3}P$$

$$\frac{1}{4}o = (a : b : \frac{1}{4}c), \quad \frac{1}{4}P$$

$$\frac{1}{3}o = (a : b : \frac{1}{3}c), \quad \frac{1}{3}P$$

$$\frac{1}{6}o = (a : b : \frac{1}{6}c), \quad \frac{1}{6}P$$

$$\frac{1}{2}o = (a : b : \frac{1}{2}c), \quad \frac{1}{2}P$$

$$\frac{1}{8}o = (a : b : \frac{1}{8}c); \quad \frac{1}{8}P$$

$$2f = (b : 2c : \infty a), \quad 2P \infty$$

$$f = (b : c : \infty a), \quad P \infty$$

$$\frac{2}{3}f = (b : \frac{2}{3}c : \infty a), \quad \frac{2}{3}P \infty$$

$$\frac{4}{7}f = (b : \frac{4}{7}c : \infty a), \quad \frac{4}{7}P \infty$$

$$\frac{1}{2}f = (b : \frac{1}{2}c : \infty a), \quad \frac{1}{2}P \infty$$

$$\frac{2}{5}f = (b : \frac{2}{5}c : \infty a), \quad \frac{2}{5}P \infty$$

$$\frac{1}{3}f = (b : \frac{1}{3}c : \infty a), \quad \frac{1}{3}P \infty$$

$$\frac{2}{7}f = (b : \frac{2}{7}c : \infty a), \quad \frac{2}{7}P \infty$$

$$\frac{1}{4}f = (b : \frac{1}{4}c : \infty a), \quad \frac{1}{4}P \infty$$

Als Fundamental-Winkel wurden gemessen

$$c : \frac{1}{2}o = 115^\circ 0' \text{ und } \frac{1}{2}o : \frac{1}{2}o' = 129^\circ 11' \text{ (vgl. Fig. 6).}$$

daraus berechnen sich für die Octaëder folgende Winkel:

$$\begin{aligned} X &= 61^\circ 52', & Y &= 125^\circ 5', & Z &= 153^\circ 45' \\ \alpha &= 26^\circ 13', & \beta &= 14^\circ 50'. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X &= 74^\circ 4', & Y &= 129^\circ 11', & Z &= 130^\circ 0' \\ \alpha &= 44^\circ 34', & \beta &= 27^\circ 54'. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X &= 87^\circ 35', & Y &= 134^\circ 20', & Z &= 110^\circ 4' \\ \alpha &= 55^\circ 54\frac{1}{2}', & \beta &= 38^\circ 27\frac{1}{2}'. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X &= 93^\circ 56', & Y &= 136^\circ 58', & Z &= 101^\circ 34' \\ \alpha &= 59^\circ 53', & \beta &= 42^\circ 49'. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X &= 99^\circ 47', & Y &= 139^\circ 29', & Z &= 94^\circ 0' \\ \alpha &= 63^\circ 5', & \beta &= 46^\circ 38', 5. \end{aligned}$$

$$\frac{1}{3}o \quad X = 110^{\circ} 0', \quad Y = 144^{\circ} 6', \quad Z = 81^{\circ} 15' \\ \alpha = 67^{\circ} 54', \quad \beta = 52^{\circ} 56'.$$

$$\frac{1}{6}o \quad X = 118^{\circ} 22', \quad Y = 148^{\circ} 2', \quad Z = 71^{\circ} 7' \\ \alpha = 71^{\circ} 18', \quad \beta = 57^{\circ} 48',5.$$

$$\frac{1}{7}o \quad X = 125^{\circ} 12', \quad Y = 151^{\circ} 21', \quad Z = 63^{\circ} 0' \\ \alpha = 73^{\circ} 49',5, \quad \beta = 61^{\circ} 39'.$$

$$\frac{1}{8}o \quad X = 230^{\circ} 48', \quad Y = 154^{\circ} 8', \quad Z = 56^{\circ} 24' \\ \alpha = 75^{\circ} 45',5, \quad \beta = 64^{\circ} 43',5.$$

Die Basis dieser Octaëder hat vorne den Winkel  $123^{\circ} 29'$ ,  
seitlich  $56^{\circ} 31'$ .

Es ergeben sich ferner folgende Kantenwinkel:

	Berechnet.	Gemessen.		Berechnet.	Gemessen.
$o : c = 103^{\circ} 7\frac{1}{2}'$		$103^{\circ} 9'$	$2f : c = 103^{\circ} 50'$		$104^{\circ} 4'$
$\frac{1}{2}o : c = *115 \quad 0$			$f : c = 116 \quad 13$		$116 \quad 17$
$\frac{1}{3}o : c = 124 \quad 58$		$124 \quad 57$	$\frac{2}{3}f : c = 126 \quad 27$		$126 \quad 28$
$\frac{2}{3}o : c = 129 \quad 13$		$129 \quad 14$	$\frac{1}{2}f : c = 130 \quad 45$		
$\frac{1}{4}o : c = 133 \quad 0$		$133 \quad 2$	$\frac{1}{2}f : c = 134 \quad 34$		$134 \quad 38$
$\frac{1}{5}o : c = 139 \quad 22,5$		$139 \quad 25$	$\frac{2}{5}f : c = 140 \quad 55$		$140 \quad 54$
$\frac{1}{6}o : c = 144 \quad 26,5$		$144 \quad 27$	$\frac{1}{3}f : c = 145 \quad 54,5$		$146 \quad 0$
$\frac{1}{7}o : c = 148 \quad 30$		$148 \quad 30$	$\frac{2}{7}f : c = 149 \quad 53$		$150 \quad 0$
$\frac{1}{8}o : c = 151 \quad 48$			$\frac{1}{4}f : c = 153 \quad 5$		
$o : 2f = 120^{\circ} 8'$					
$\frac{1}{2}o : f = 124 \quad 52$					
$\frac{1}{3}o : \frac{2}{3}f = 130 \quad 44$					
$\frac{2}{3}o : \frac{1}{2}f = 133 \quad 40$					
$\frac{1}{4}o : \frac{1}{2}f = 136 \quad 29,5$					
$\frac{1}{5}o : \frac{2}{5}f = 141 \quad 35$					
$\frac{1}{6}o : \frac{1}{3}f = 145 \quad 54$					
$\frac{1}{7}o : \frac{2}{7}f = 149 \quad 30$					
$\frac{1}{8}o : \frac{1}{4}f = 152 \quad 30,5$					
$m : m' = 123 \quad 29$					
$m : b = 118 \quad 15\frac{1}{2}$					



Bei der Zwillingbildung des Jordanits ist eine Prismenfläche ( $m$ ) Zwillingsebene, und mit dieser sind die Krystalle auch verbunden. Solche Zwillinge können das äußere Ansehen einfacher Krystalle erhalten, wenn nämlich die Gränze beider Individuen genau durch die Combinationskanten zwischen den Flächen der Octaëder und der entsprechenden Längsprismen, so wie durch die Kante  $\frac{m}{b}$  geht. Ist dies nicht der Fall, so entstehen sowohl auf der Fläche des verticalen Prismas als auch auf den zahlreichen Zuspitzungsflächen der scheinbar hexagonalen Tafel stumpfe ausspringende Kanten <sup>1)</sup>.

Für den Zwilling berechnen sich folgende Winkel:

Gemessen.

$m : m' = 113^\circ 2'$	
$o : o' = 115 \quad 0$	
$\frac{1}{2}o : \frac{1}{2}o' = 120 \quad 0$	
$\frac{1}{3}o : \frac{1}{3}o' = 126 \quad 14$	
$\frac{2}{3}o : \frac{2}{3}o' = 129 \quad 24$	
$\frac{1}{4}o : \frac{1}{4}o' = 132 \quad 24$	
$\frac{1}{5}o : \frac{1}{5}o' = 137 \quad 54$	$137^\circ 49'$
$\frac{2}{5}o : \frac{2}{5}o' = 142 \quad 34$	$142 \quad 30$
$\frac{3}{5}o : \frac{3}{5}o' = 146 \quad 30$	$146 \quad 29$
$\frac{4}{5}o : \frac{4}{5}o' = 149 \quad 46$	

Ferner die stumpfen Kantenwinkel, zu welchen die Octaëderflächen des einen mit den Flächen der Längsprismen des anderen Individuums zusammen stoßen. (Fig. 7 Taf. III).

- 1) Diejenigen Mineralien des rhombischen Systems, welche bei einem von  $120^\circ$  nicht sehr verschiedenen Winkel des rhombischen Prismas die eben bezeichnete Zwillingbildung darbieten, besitzen sämtlich einen kleineren Winkel als  $120^\circ$ , und demgemäß statt der stumpfen ausspringenden Kanten des Jordanits eben solche einspringenden. Es beträgt nämlich der Prismenwinkel beim

Sprödglasserz	$115^\circ 39'$	Wütherit	$118^\circ 30'$
Aragonit	$116 \quad 10$	Alstonit	$118 \quad 51$
Weißblei	$117 \quad 13$	Chrysoberyll	$119 \quad 46$
Sirontianit	$117 \quad 19$	Kupferglanz	$119 \quad 35$

Ein stumpferes Prisma als  $120^\circ$  und demgemäß ausspringende Zwillingkanten bietet das schwefelsaure Kali und die mit demselben isomorphen Verbindungen dar (s. Quenstedt, Min. 2. Aufl. S. 523).

Gemessen:

$$\frac{1}{2}o : \frac{2}{3}f = 177^\circ 1'$$

$$\frac{1}{2}o : f = 175 \quad 0,5$$

$$\frac{1}{2}o : \frac{1}{3}f = 176 \quad 42,5$$

$$176^\circ 38'$$

$$o : 2f = 174 \quad 52$$

$$\frac{1}{2}o : \frac{2}{3}f = 176 \quad 19$$

$$\frac{2}{3}o : \frac{1}{3}f = 175 \quad 44.$$

Wenn der Zwilling symmetrisch ausgebildet ist, so bildet seine Basis ein Sechseck, unter dessen Winkeln zwei Paare gleich ( $m : b = 118^\circ 15',5$ , und  $m : m' = 123^\circ 29'$ ) und die beiden anderen verschieden sind ( $b : b' = 123^\circ 29'$  und  $m' : m' = 113^\circ 2'$ ). Nur zwei Seiten dieses Sechsecks sind parallel und zwar der Zwillingsgrenze (s. Fig. 7 Taf. III). Der Zwillingkrystall (Fig. 6 Taf. III) trägt auf den nach vorne gewandten Octaëderflächen beider Individuen  $\frac{1}{2}o'$  etc. und  $\frac{1}{2}o$  etc. glänzende schmale Streifen oder Linien, welche parallel der Zwillingsebene eingeschalteten Lamellen entsprechen. Es sind dies in der That Zwillingblätter, welche in der einen Hälfte auftretend, eine gleiche Stellung haben wie die andere Hälfte des Krystalls, dieselbe Erscheinung feiner Zwillinglamellen bietet ja auch der Aragonit dar. An einem solchen Zwillingstreifen konnte ich trotz seiner sehr geringen Breite deutlich die Reflexe eines Lampenlichtes erkennen, und so die Neigungen der verschiedenen Längsprismen bestimmen. Die Zwillinglamelle bildet entsprechend einer jeden Octaëderfläche, in welche sie eintritt, die Fläche eines Längsprismas aus, welche ungefähr die gleiche Neigung zu  $c$  hat als die Octaëderfläche. Es ist dies eine recht merkwürdige Erscheinung. Man könnte glauben, die Fläche eines jeden der neun Octaëder zwingt das in ihrem Niveau hervorbrechende Zwillingstück, sich mit einer der entsprechenden Octaëderfläche möglichst parallelen Ebene zu begränzen.

Etwas Aehnliches wie diese Zwillingstreifen bieten die beiden vorigen rhombischen Schwefelverbindungen nicht dar.

Der Jordanit besitzt eine deutliche Spaltbarkeit parallel der Längsfläche  $b$ .

Ich werde nun nachzuweisen versuchen, daß auch schon

von Des Cloizeaux Jordanit-Krystalle sind gemessen, aber dessen Octaëder resp. Längsprismenflächen irriger Weise dem Skleroklas sind zugetheilt worden.

Von den beiden kleinen, in seinen Fig. 3, 3a und 4 dargestellten Krystallen, welche wenig glänzende, zum Theil mit einem leichten bräunlichen Ueberzuge bedeckte Flächen darboten, sagt Des Cloizeaux: *[ils] portent des séries de lignes jaunâtres, parallèles entre elles, légèrement saillantes*, und hält diese feinen Leisten für Andeutungen der Spaltbarkeit; während es wohl unzweifelhaft dieselben Zwillingstreifen sind, wie an unserem Krystall. Ein genaueres Eingehen auf Des Cloizeaux's Arbeit lehrt, daß dieser Forscher an den kleinen Krystallen keine Querprismen fand, und die wenigen Längsprismen derselben keine genauere Bestimmung erlaubten, während umgekehrt Marignac an seinen Krystallen zahlreiche Längs- und Querprismen aber keine Octaëder fand. In der That sind Octaëder-Flächen am Skleroklas, wie bereits oben erwähnt, eine große Seltenheit, und die von Heufser bereits beobachtete, von mir annähernd gemessene Form läßt sich mit den zahlreichen Octaëdern, welche Des Cloizeaux am Skleroklas aufführt in keiner Weise vereinigen. Wohl aber stimmen Des Cloizeaux's Octaëder in überraschender Weise überein mit unseren Octaëdern und noch mehr mit den oben bestimmten Längsprismen. Die Betrachtung der Fig. 5 Taf. III lehrt, wie leicht man die Zone dieser Prismen mit derjenigen der Octaëder verwechseln kann; dasselbe würde stattfinden in Betreff eines Zwillings, welcher vorzugsweise mit einem derjenigen Theile des Sechsecks frei ist, welcher die Ecke von  $118^{\circ} 15,5'$  besitzt. An einer solcher Ecke scheint Des Cloizeaux die Längsprismen des Jordanits in dem Glauben, Octaëder des Skleroklas vor sich zu sehen, gemessen zu haben. Zunächst stimmt die Zahl unserer beiderseitigen Flächen (9) überein, und auch die Winkel kommen sich so nahe, daß kein Zweifel über die Identität unserer Krystalle bleibt. Man vergleiche:

$$2f : c = 103^{\circ} 50' \quad 104^{\circ} 5' \text{ Descl.}$$

$$f : c = 116 \quad 13 \quad 116 \quad 11$$

$\frac{2}{3}f : c = 126$	27	126	17	"
$\frac{1}{4}f : c = 134$	34	134	14	"
$\frac{1}{3}f : c = 145$	54,5	144	35	"
$\frac{2}{7}f : c = 149$	53	149	15	"
$\frac{1}{2}f : c = 153$	5	154	30	"
$m : b = 118$	15	118 bis 119°	"	( $m : m'$ ).

Der letzte Zweifel an der Richtigkeit unserer Annahme muß schwinden, wenn wir S. 395 lesen: *j'ai encore observé sur le crystal Fig. 3, 3a, une série de très-petites facettes éclatantes placées obliquement, dont la position par rapport à la forme primitive n'a pu être déterminée exactement.* Die Zeichnung sowohl, als auch die annähernd ausgeführten Messungen legen es klar vor Augen, daß dieser von Des Cloizeaux untersuchte Krystall ein Jordanit-Zwilling ist, an welchem die Gränze nicht genau durch die Kanten, sondern über die Flächen laufen. Es entsprechen also jene *très-petites facettes éclatantes* der Reihe von Flächen  $\frac{1}{4}f$ ,  $\frac{2}{7}f$  etc. Fig. 7 Taf. III.

Es scheint, daß bereits Des Cloizeaux nicht ganz der Vermuthung sich erwehren konnte, daß die von ihm untersuchten Krystalle verschiedenartig waren. Während er nämlich am großen Krystall eine Spaltbarkeit parallel der Basis beobachtete, ist es ihm wahrscheinlich, daß die kleinen Krystalle, an denen die Octaëderflächen gemessen wurden, eine zur Basis normale Spaltbarkeit besitzen. Durch diese Verschiedenheit veranlaßt, versucht er (in der Anmerkung S. 394) die kleinen anders zu stellen, so nämlich daß ihre Spaltungsrichtung gleichfalls zur Basis wird, ohne sich indess für die eine oder die andere Auffassung zu entscheiden.

Ueber die beiden untersuchten Jordanit-Krystalle, beide im Besitze des Hrn. Dr. Jordan ist noch Folgendes zu bemerken. Beide sind Zwillinge, und mit Blende-Krystallen verwachsen, sitzen sie in kleinen Drusen des bekannten Dolomits. Der kleinere der Krystalle, 4<sup>mm</sup> lang, 3<sup>mm</sup> breit, besitzt vollkommen spiegelnde Flächen, und wurde zur Messung vom Muttergesteine heruntergenommen. Derselbe läßt vier freie Seiten der sechsseitigen Zwillingstafel

erkennen, welche zwei Ecken von  $123^{\circ} 19'$ , und eine mittlere von  $113^{\circ} 2'$  einschließen. Die Fig. 6 Taf. III, welche diesen Zwilling darstellt, ist symmetrischer gezeichnet, als der Krystall in der That ist. Die nach vorne gewandten Randflächen-Reihen  $\frac{1}{2}o'$  etc. und  $\frac{1}{2}o$  etc. sind zu einander symmetrisch ausgebildet, und zeigen am breitesten die Flächen  $\frac{1}{6}o'$ ,  $\frac{1}{3}o'$ ,  $\frac{1}{4}o'$  resp.  $\frac{1}{6}o$ ,  $\frac{1}{3}o$ ,  $\frac{1}{4}o$ , während die entsprechenden Flächen der beiden parallelen Ränder der Tafel nur linear ausgebildet sind, und vorzugsweise  $\frac{1}{2}o$ ,  $\frac{1}{4}o$  und  $o$  hier vorherrschen. Diese Unsymmetrie der Randflächen, auch schon von Des Cloizeaux hervorgehoben, erschwerte die Erkennung des Krystallsystems nicht wenig, so daß der in Rede stehende kleine Krystall mehrere Wochen Gegenstand meines Nachdenkens war, bevor ich den Zwilling erkannte. Die Flächen  $m$  sind außerordentlich schmal, und geben keine Bilder. Der andere Krystall stellt sich dar als eine dicke sechsseitige Tafel, 6<sup>mm</sup> in den beiden horizontalen, 5<sup>mm</sup> in der verticalen Richtung messend. Er sitzt verwachsen mit mehreren prächtigen Blende-Krystallen in einer mit kleinen Quarz- und Dolomitspath-Krystallen bekleideten Druse eines 3 Zoll großen Handstücks. Dieser Krystall, welcher schon in Rücksicht der großen Zerbrechlichkeit nicht gleichfalls heruntergenommen werden konnte, ist so günstig angewachsen, daß man fünf der sechs Tafelränder erblickt. Fig. 7 Taf. III stellt die gerade Projection dieses schönen Zwillings dar. Zahllose feine Zwillingslinien verlaufen parallel der symmetrischen Diagonale; sie sind sichtbar auf den nicht parallelen Tafelrändern, während sie weder auf der Endfläche  $c$  noch auf den parallelen Tafelrändern zu bemerken sind, was also vollkommen der eben entwickelten Ansicht von der Natur jener Linien und Streifen entspricht.

Möchte es durch Auffindung deutlicher Skleroklas-Krystalle und einer größeren Zahl von Krystallen des Jordants bald gelingen, das Fehlende in der Kenntniss der besprochenen rhombischen Schwefelmetalle zu ergänzen: nämlich die zuverlässige Bestimmung der zahlreichen Längspris-

men des Skleroklas und die chemische Zusammensetzung des Jordanits.

#### IV. Ueber die Mineral-Fundstätte des Binnenthals

sammelte ich einige Beobachtungen, welche geeignet seyn möchten, das bisher Bekannte zu ergänzen. Zwischen den eruptiven Gneifsgranit-Massen des St. Gotthard's und der Tessiner Alpen ist eine scharf zusammengefaltete Mulde metamorphischer Schichten eingeprefst, von Glimmerschiefer, grauem Schiefer mit Bänken von Gyps und Dolomit<sup>1)</sup>. In diese namentlich in ihrem Streichen schwer genau abzugrenzende Schichtenmasse ist die Val Bedretto, der Nufenen-Pafs, ein Theil des oberen Wallis mit dem Binnenthale eingesenkt. Während der obere Theil von Binnen parallel dem Schichtenstreichen verläuft, biegt der untere Theil rechtwinklig um und bildet ein natürliches Profil durch die metamorphischen Schichten von talkigem und grauem Schiefer mit vielen grauen Dolomit-Lagern. Die Mineral-führende Dolomitschicht streicht am untern Gehänge der südlichen Thalseite, und bildet die Gränze der metamorphischen Masse gegen den südlich unmittelbar auliegenden, eruptiven Gneifsgranit. Wenig südöstlich des Dorfes Infeld ist durch das Rinnsal des Längen-Bachs die Dolomitschicht entblößt, 150 Schritte mächtig,  $\alpha. 61^\circ$  streichend,  $85^\circ$  gegen Süd fallend, wird sie unterteuft von grauem Schiefer, überlagert von Gneifsgranit. Es hat also hier eine Ueberstürzung des südlichen Muldenflügels stattgefunden. Im Allgemeinen ist dieser Dolomit, welcher sich weit verfolgen läßt, gegen West bis Berisal an der Simplon-Straße, gegen Ost bis über den Albrun-Pafs<sup>2)</sup> hinaus, von zuckerartiger Beschaffenheit, sehr weifs, von feinerem Korne als der bekannte Dolomit von Campolungo. Am Längenbache aber ist die Dolomitschicht in einer Mächtigkeit von etwa sechszig Fufs imprägnirt mit kleinen Schwe-

1) Den Beweis für diese Auffassung gab ich in den geognostisch-mineralog. Beobachtungen im Quellgebiete des Rheins. Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. Bd. XIV, S. 369 bis 532.

2) Am Monte Albrun nahe dem Uebergange nach Formazza ist die Dolomitschicht in gewaltigen Windungen zusammengefaltet, und erinnert hierdurch an dieselbe Lagerung der Dolomitmasse von Campolungo.

felkies-Krystallen, welche kleine Schnüre und Streifen parallel dem Streichen der Schicht bilden. In dieser schwefelkiesreichen Dolomitschicht sind es drei schmale Straten, welche wegen ihrer Mineralführung so bemerkenswerth sind. Diese Straten sind 1,5 bis 3 Fufs dick und durch mehrere Fufs breite Zwischenräume getrennt. In jenen drei Schichtentheilen gewinnt man durch Sprengarbeit die Mineralien, welche das Binnenthal vor andern Punkten der Schweiz berühmt gemacht haben. Aufser den drei genannten rhombischen Schwefelverbindungen sind folgende Mineralien bisher bekannt geworden: Blende, Biinit (in v. Waltershausen's, Heufser's und Kenngott's Arbeiten Dufrénoysit genannt), Realgar, Auripigment, Hyalophan, Turmalin, Bitterspath, Magneteisen, Schwerspath, Rutil, Quarz und vielleicht rother Korund (nach Aussage des Mineralgräbers Tänisch).

Die Blende, in kleineren Krystallen von gelber, in gröfseren von brauner Farbe, gehört zu den schönsten Vorkommnissen dieses Minerals, s. Fig. 8, Taf. III. Während die Blende der meisten Fundstätten etwas schwierig in ihrer Form zu entziffern ist, sind die Krystalle im Dolomit ausserordentlich regelmäfsig gebildet. Es herrscht an denselben meist das Tetraëder  $o$ , dessen Ecken durch das Gegentetraëder  $o'$ , dessen Kanten durch den Würfel  $a$  abgestumpft sind. Die braunen, gröfseren Krystalle zeigen keine andern Flächen, während die kleineren an jeder abgestumpften Ecke des Haupttetraëders sechs sehr kleine, lebhaft glänzende dreieckige Flächen tragen, welche einem gleichgestellten Hexakistetraëder  $t$  und zwar der Form  $\frac{1}{2}(a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{4}a)$  angehören. Unter den geneigtflächig hemiëdrischen Formen der Hexakisocctaëder scheint diese bisher noch nicht bekannt gewesen zu seyn, ebenso wenig wie an der Blende bisher sich Flächen eines andern Hexakisocctaëders angeben finden<sup>1)</sup>. Die neue Form  $\frac{1}{2}(a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{4}a)$  hat folgende Winkel

1) *Anm. bei der Corr.* E. F. Glocker beobachtete auf der Bleiglanz-lagerstätte bei Zuckmantel im österreichischen Schlesien sammtschwarze Blende, deren Form die Combination beider Tetraëder mit dem Grana-toëder ist; an einem Krystall fanden sich auch sehr kleine Flächen eines



in den Kanten *X*, welche die Octaëder- und die Tetraëder-Ecken verbinden (und also den längern Kanten der Deltoïddodecaëder entsprechen)  $= 112^{\circ} 42'$  in den Kanten *G*, welche den kürzern Deltoïddodecaëder-Kanten entsprechen,  $= 117^{\circ} 48'$ ; und endlich in den Kanten *F*, welche eine gleiche Lage haben wie die Kanten der Triakistetraëder,  $= 164^{\circ} 3'$ . Das Leucitoïd, welches an den Krystallen anderer Fundorte eine wichtige Rolle spielt, fehlt hier ganz.

Die Krystalle sind theils einfach, theils Zwillinge; im letztern Falle ist die Bildung gleichfalls eine sehr regelmäßige, wodurch ein Unterschied von den meisten andern Blende-Zwillingen bedingt wird, und Zwillinge entstehen, die an Symmetrie dem Magneteisen gleichen. Die Zwillinge sind bei gleichem Gesetze (Zwillingsebene eine Octaëderfläche) nicht ganz gleich: sie sind entweder nur zusammengewachsen mit der Zwillingsebene, oder sie sind durch einander gewachsen, indem eine Tetraëderfläche beider Individuen in ein und dieselbe Ebene fällt, und die übrigen drei sich durchkreuzen. Hr. Wiser bewahrt in seiner Sammlung Blende-Krystalle von wahrhaft wunderbarer Schönheit aus dem Binnenthale, welcher Fundort selbst in den neusten Handbüchern der Mineralogie noch fehlt. Ausser den in Drusen aufgewachsenen Krystallen bildet die Blende auch kleine Schnüre, welche die Schichtflächen des Dolomits bezeichnen.

Der Binnit ( $\text{Cu}^{\text{III}}\text{As}^2$ ) wurde in chemischer Hinsicht zuerst durch v. Waltershausen erforscht, dessen Analyse durch Damour und Stockar-Escher bestätigt wurde. Die Krystalle sind zuweilen sehr flächenreich: Heufser erwähnt bereits Octaëder, Würfel, Granatoëder, zwei Ikositetraëder ( $a:a:\frac{1}{2}a$ ) und ( $a:a:\frac{1}{3}a$ ) und das Pyramidenoctaëder ( $a:a:\frac{2}{3}a$ ). Kennigott (Uebers. Min. Forsch. 1856 und 1857) fand an Krystallen der Wiser'schen Sammlung ausserdem noch die Flächen eines Hexakisoctaëders, welches die Kanten zwischen dem Granatoëder und dem Ikosi-

nicht näher zu bestimmenden Hexakistetraëders; (diese Ann. Bd. 88, S. 601 und Kennigott, Uebers. min. Forsch. 1853, S. 130).

tetraëder ( $a : a : \frac{1}{2}a$ ) abstumpft. Auch hebt Kenngött hervor, daß die Krystalle zuweilen eine hemiëdrische Ausbildung zeigen; wodurch sich dieß Mineral noch näher an den Tennantit anschließt.

Ueber den *Realgar* machte Hessenberg, Abh. d. Senkenb. Ges. Bd. II, S. 170, (Fig. 16) und Bd. III, S. 258 Mittheilung; es wurden von demselben an Binnenthaler Krystallen mehrere neue Formen beobachtet. Auch der Realgar, dessen 7 Linien große Krystalle sich von dem weißen Dolomit prachtvoll abheben, gehört zu den ausgezeichnetsten Vorkommnissen seiner Art. Seltener ist das *Auripigment* in kleinen Blättchen. Man glaubt an einzelnen Stücken wahrzunehmen, daß der Realgar sich in Auripigment umändere.

Der *Hyalophan*, welcher von v. Waltershausen zuerst untersucht wurde, hat vollkommen die Adular-Form, was in hohem Grade bemerkenswerth ist, da er der einzige orthoklastische Feldspath ist, dem die Sauerstoff-Proportion 1:3:12 nicht zukommt; vielmehr führen die vorhandenen Analysen auf die Zahlen 1:3:8. Der Hyalophan ist theils eingewachsen; der größte bisher gefundene Krystall befindet sich in der Sammlung des Dr. Jordan, seine Größe ist etwa  $1\frac{1}{2}$  Zoll, er ist umschlossen von den Flächen des verticalen Prismas *T*, dazu *M* (nur untergeordnet) und in der Endigung *P*,  $\alpha$  und das hintere schiefe Prisma *o*, eingewachsen.

Der *Turmalin* zeigt verschiedene Farben, licht- und dunkler braun, lichtgrün und grasgrün (genau von der Farbe desjenigen von Campolungo), endlich auch bläulichgrün. Auf den grünen Turmalin von Binnen machte v. Waltershausen aufmerksam. Die Krystalle, bald eingewachsen bald aufgewachsen, theils einzeln, theils in Gruppen vereint, sind sehr deutlich enantiomorph, indem sie an dem einen Ende, wo die Flächen des Hauptrhomboëders auf die Kanten des dreiseitigen Prismas aufgesetzt sind, außer dem Hauptrhomboëder das erste spitze, am andern Ende neben den schmalen Flächen des Hauptrhomboëders nur die Endfläche zeigen. Das dreiseitige und das zweite

hexagonale Prisma stehen ungefähr im Gleichgewichte und sind scharf gegen einander abgesetzt.

Der *Dolomitspath* erscheint in aufgewachsenen, wasserhellen Krystallen, 1 bis 4 Linien groß. Es sind Combinationen folgender Formen:

$$(c : \infty a : \infty a : \infty a), 0R$$

$$(a : a : \infty a : c), R$$

$$(a : a : \infty a : \frac{2}{3}c), \frac{2}{3}R$$

$$(a' : a' : \infty a : 2c), 2R'$$

$$(a' : a' : \infty a : \frac{4}{3}c), \frac{4}{3}R'.$$

Alle Flächen sind vollkommen spiegelnd. Es wurden folgende Winkel gemessen

$$R : 0R = 136^{\circ} 16'$$

$$\frac{2}{3}R : 0R = 159 \quad 15$$

$$3R' : 0R = 117 \quad 31$$

$$\frac{4}{3}R' : 0R = 142^{\circ} 30'$$

$$2R' : \frac{4}{3}R = 154 \quad 59$$

Die Krystalle, an denen meist die Flächen  $R$  und  $0R$  (diese letztere Fläche ist ungleich groß an den beiden Enden ausgebildet) herrschen, sind meist Zwillinge, nach dem gewöhnlichen Gesetze: Zwillingsebene  $0R$ . Zusammengewachsen sind die Individuen mit einer Ebene parallel einer Fläche des ersten hexagonalen Prismas; während die oft mehrere Zoll großen Dolomitspath-Zwillinge von Campolungo mit der Zwillingsebene zusammengewachsen sind.

Den *Schwerspath* fand v. Waltershausen auf, und nannte denselben wegen eines von ihm darin nachgewiesenen Gehalts an Strontianerde ( $\text{Sr}\text{S} \approx 9 \text{ Proc.}$ ) Barytocoléstin. Auch in Betreff des Rutila s. v. Waltershausen a. a. O. Einem Wunsche des Hrn. Pfarrers Brunner in Laax zu entsprechen, möge hier noch die Bemerkung eine Stelle finden, daß durch denselben die Mineralien des Binnenthals zu beziehen sind. Im Binnenthale selbst ist als Mineralien-Gräber Augustin Tärtsch zu empfehlen<sup>1)</sup>.

1) Noch einige andere bemerkenswerthe Mineral-Fundstätten giebt es im Binnenthale. Am Monte Ambro: Bergkrystalle mit sehr regelmäßig an den abwechselnden Ecken liegenden Rhomben- und Trapezflächen, in Begleitung von Titanit, Periklin, Chabasit; auch sogenannte gewundene Bergkrystalle. Außerdem fanden sich in Binnen ausgezeichnete Rutila und verschiedene Varietäten des Adulars; unter letzteren auch jene bis  $\frac{1}{2}$  Fuß großen weißen undurchsichtigen Krystalle, welche man wohl in älteren Sammlungen antrifft.

## 12. Ueber den Diaspor von Campolungo bei Faldo.

Prof. Marignac hat das Verdienst, dieß so seltene Mineral im Dolomit von Campolungo aufgefunden und einer genauen Messung unterworfen zu haben (*Archives des sciences phys. et nat. T. VI, p. 296 — 299*). Später theilte auch Prof. Kennigott über diesen Diaspor Einiges mit (Uebers. min. Forsch. 1860). Da indess diesen Diaspor vielleicht nur wenige Mineralogen genauer kennen, und Marignac's Zeichnung nicht gerade tadellos ist, so möchte es nicht überflüssig erscheinen, eine neue Zeichnung dieses ausgezeichnetsten Diaspor-Vorkommens mitzutheilen s. Fig. 9 und 10 Taf. III.

Wenn man dem Diaspor die Stellung giebt welche auch Miller angenommen, und welche derjenigen Stellung entspricht, in der die Krystalle des Nadeleisens und Mangans betrachtet zu werden pflegen; und als Grundform die von Miller angenommene (das Octaëder in den vordern Endkanten  $126^{\circ} 12'$ , in den seitlichen  $122^{\circ} 12'$ , in den Mittelkanten  $97^{\circ} 6'$  nach den Beobachtungen von Marignac messend) wählt, so erhalten die von mir beobachteten und gezeichneten Flächen folgende Formeln:

$$M = (\frac{1}{2}a : b : \infty c)$$

$$K = (\frac{1}{2}a : \frac{1}{3}b : \infty c), \infty \bar{P}\frac{3}{2}$$

$$b = (b : \infty a : \infty c), \infty P\infty$$

$$p = (a : b : c), P$$

$$s = (a : 2b : c), \frac{1}{2}P\frac{1}{2}$$

$$t = (\frac{1}{2}a : b : c), 2\bar{P}2$$

$$x = (2a : b : c), \bar{P}3$$

$$e = (b : c : \infty a), \bar{P}\infty$$

$$f = (2b : c : \infty a), \frac{1}{2}P\infty$$

Außer den verticalen Prismen  $M$  und  $K$  beobachtete Marignac noch an den Krystallen dieses Fundorts

$$l = (a : \frac{1}{2}b : \infty c), \infty P\infty.$$

Unter den von mir beobachteten Formen ist für den Diaspor neu das Octaëder  $t$ , dessen Flächen zwar matt,

doch durch Kanten-Parallelismus zu bestimmen waren.  $t$  ist nämlich wie  $s$  gerade aufgesetzt auf  $M$ . Ferner wurde bei der unsymmetrischen Ausbildung des Krystalls die Kante  $\frac{s}{t}$  sichtbar, und diese ist parallel der Kante  $\frac{t'}{k}$ ; daraus ergibt sich obige Bestimmung des Octaëders. Auch das Octaëder  $x$  ist für die Krystalle dieses Fundorts neu, doch wurde es von Kokscharow am Diaspor von Kossoibrod im Ural bereits aufgefunden, und in seinen Figuren gleichfalls mit  $x$  bezeichnet. Aufser den genannten Flächen wurden an den Diasporen anderer Fundorte (Ural und Schemnitz) noch folgende beobachtet:

$$y = (a : b : \infty c), \quad \infty P \quad (\text{Kokscharow})$$

$$z = (a : \frac{1}{3}b : \infty c), \quad \infty P3 \quad (\text{Kokscharow})$$

$$n = (a : \frac{1}{3}b : \infty c), \quad \infty P5 \quad (\text{Kenngott})$$

$$a = (a : \infty b : \infty c), \quad \infty \bar{P}\infty \quad (\text{Kokscharow})$$

$$m = (\frac{2}{3}b : c : \infty a), \quad \frac{2}{3}P\infty \quad (\text{Kenngott})$$

$$o = (a : \frac{2}{3}b : c), \quad \frac{2}{3}P\frac{2}{3} \quad (\text{s. Miller})$$

$$i = (a : \frac{1}{4}b : \frac{7}{8}c), \quad 4P\frac{1}{4} \quad (\text{Haidinger}).$$

Dazu noch zwei wohl nicht ganz sicher an den Krystallen von Schemnitz bestimmte Octaëder.

In die gerade Projection Fig. 11 Taf. III sind die meisten der genannten Flächen eingetragen.

Legt man der Berechnung des Diaspor's die beiden Fundamental-Messungen Kokscharows zu Grunde

$$s : b = 104^\circ 14\frac{1}{2}' \text{ und } M : b = 115^\circ 6\frac{1}{2}'$$

so erhält man die Axen

$$a : b : c = 0,937 : 1,656 : 0,604$$

und folgende Kantenwinkel

	Gemessen.	
$s : s' = 151^\circ 31'$	$151^\circ 27'$	$t : b = 110^\circ 18\frac{1}{2}'$
$s : s'' = 116 \quad 40$		$p : b = 116 \quad 54\frac{1}{2}$
$s' : s'' = 109 \quad 8$		$e : b = 121 \quad 7\frac{1}{2}$
$x : x' = 118 \quad 53$		$f : b = 106 \quad 48$
$x : x'' = 159 \quad 10$		$M : b = *115 \quad 6\frac{1}{2}$
$x' : x'' = 114 \quad 41$		$K : b = 144 \quad 35$

			Gemessen.
$t : t' = 139^{\circ} 23'$	$M : M' = 129^{\circ} 47'$	$129^{\circ} 45'$	
$t : t'' = 84 \ 24$	$K : K' = 70 \ 50$		
$t' : t'' = 70 \ 12$	$M : K = 150 \ 31\frac{1}{2}$	150 \ 32	
$p : p' = 126 \ 11$	$x : p = 161 \ 32\frac{1}{2}$	161 \ 35	
$p : p'' = 122 \ 15$	$t : p = 161 \ 4\frac{1}{2}$		
$p' : p'' = 96 \ 53$	$s : p = 167 \ 20$	167 \ 20	
$s : M = 125 \ 26$	$f : s = 148 \ 20$		
$s : b = *104 \ 14\frac{1}{2}$	$e : x = 169 \ 35$		
$x : b = 120 \ 33\frac{1}{2}$	$e : f = 165 \ 40\frac{1}{2}$		

Die Krystalle des Diaspors von Campolungo, meist wasserhell, sind nicht selten unsymmetrisch ausgebildet, indem die Fläche  $f$  und die Octaëder-Flächen  $p$  sich nur auf der einen Seite der Axe  $b$  finden, auf der andern nicht. Die Krystalle sind aufgewachsen. In Betreff der physikalischen Eigenschaften dieses Diaspors belehrt uns bereits Marignac, daß die Flächen der verticalen Prismen parallel ihrer Combinationskante gestreift sind. Der Glanz ist namentlich auf den Zuspitzungsflächen lebhafter Glasglanz. Die Spaltungsfläche  $b$  besitzt Perlmutterglanz. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Vor dem Löthrohr im Kolben erhitzt, zerspringt er und blättert parallel der Spaltungsrichtung auf, wird weiß und verliert Wasser. Darauf ist er vor dem Löthrohre ganz unschmelzbar. Der Diaspor dieser Fundstätte findet sich immer zusammen mit Korund, dessen rothe und blaue Varietät hier nicht selten zu demselben Krystall verbunden sind. Die Diaspore bedecken die Flächen des Korund's, indem sie in mehr oder weniger regelmässiger Verwachsung mit letzterem sich befinden. »Sie sind so aufgewachsen, daß sie auf den Prismenflächen des Korund's aufliegende Tafeln bilden, die Hauptaxe horizontal und mit den Längsflächen aufliegend; daß sie aber auf den Basis-Flächen des Korund's aufliegende prismatische Krystalle bilden, welche sich unter Winkeln von  $60^{\circ}$  schneiden, und die Hauptaxen den Diagonalen des Hexagons entsprechen« (Kenngott). In andern Fällen ist indess die Verwachsung eine unregelmässige. Der Behauptung Marignac's: »*Il n'est guère possible de supposer que ce diaspore se soit formé par*

*une altération du corindon*« möchte ich nicht zustimmen. Im Gegentheil scheint mir die stete unmittelbare Verwachsung, welche beide Mineralien hier zeigen, auf eine Umänderung hinzudeuten. An einem Stücke der Wisner'schen Sammlung, welcher überhaupt die oben beschriebenen Krystalle angehören, möchte man mit Bestimmtheit den Diaspor für eine sekundäre Bildung halten. Es bildet an demselben der Korund gleichsam den Kern der Diaspor-Masse. Auf denselben Stücken mit Korund und Diaspor findet sich auch Schwefelkies, in kleinen zu Brauneisen umgeänderten, Krystallen. Mit Recht warnt Quenstedt im Handb. d. Min. 2. Aufl. S. 304 vor Verwechslung des Diaspors mit dem Perlglimmer von derselben Oertlichkeit. Letzterer ist indess stets im Dolomit eingewachsen, was ihn, von allen andern Kennzeichen abgesehen, sogleich unterscheidet. Die berühmte Fundstätte von Campolungo liegt am Wege von Faido nach Fusio in der oberen Val Maggia, in einer Höhe von 2146<sup>m</sup> ü. M. oder 1200<sup>m</sup> über *Dazio grande*, dem nächsten Punkte an der Gotthardt-Straße. Der Fundort befindet sich gerade dort, wo der Pfad von Ost emporsteigend ein kleines von Süd nach Nord ziehendes Joch überschreitend, die Alp Campolungo erreicht. Die Lagerung des Dolomits in diesem Hochthale ist sehr ähnlich den Erscheinungen in Binnen. Die Mächtigkeit der Dolomitschicht ist auch hier bedeutend wohl nicht weniger als 100<sup>m</sup>; das Streichen *k.* 5<sup>a</sup> bis 6, das Fallen 55° gegen Süd. Während der Dolomit unterteuft wird von grauem Schiefer und Glimmerschiefer, welche Gesteine auch ein Zwischenlager im Dolomit bilden, wird derselbe überlagert von Gneifs. Wie in Binnen hat also auch am Campolungo eine Ueberstürzung der metamorphischen Schichten durch den Gneifs stattgefunden. Doch ist dies Einfallen nicht constant, sondern wechselt mit senkrechter Stellung und nördlichem Fallen. Von bedeutenden Störungen ist die Dolomitschicht betroffen worden, wie man von der Mineral-Fundstätte aus gegen West (am östlichen Abhange der Pafshöhe 2324<sup>m</sup>) sieht. Die Schicht beschreibt hier, eine verschlungene Windung,



unter welcher wieder Gneifs zum Vorschein zu kommen scheint; s. Fig. 13, Taf. III.

Campolungo hat aufer Korund und Diaspor geliefert: grünen Turmalin, welcher sich in gleicher Weise nur im Binnenthal (doch sehr selten) und in Algerien <sup>1)</sup> gefunden hat, Vesuvian, Tremolith von weißer, grauer und grasgrüner Farbe, wie der Turmalin-, Perlglimmer, Talk, Dolomitspath, Rutil, Eisenkies, Realgar. Aufer grünem findet sich auch farbloser Turmalin daselbst.

### 13. Chabasit im Granit des Okerthals (Harz).

Hr. F. Ulrich zu Oker, dem die Mineralogie des Harzes schon so manche Beiträge verdankt, entdeckte ein für den Chabasit sehr ungewöhnliches Vorkommen in Drusen des Granits. Die Krystalle dieses Chabasits zeigen das Hauptrhomboëder herrschend, dessen Endkante ich  $= 94^{\circ} 48'$  bestimmte (was genau mit den Messungen der Krystalle anderer Fundorte übereinstimmt), sehr untergeordnet erscheinen die Flächen des ersten stumpferen und ersten schärferen Rhomboëders. Die Krystalle sind theils einfach theils Zwillinge von der gewöhnlichen Art. Die Farbe wechselt in den verschiedenen Drusen zwischen reinem Honiggelb und Gelblichweiß, beim starken Glühen verschwindet die Farbe. Im natürlichen Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar, nach starkem Glühen indefs unzersetzbar. Die Ecken der Krystalle ritzen Glas. Spec. Gewicht  $= 2,189$  (bei  $21^{\circ} \text{C.}$ ). Im Kolben giebt das Mineral Wasser, doch ist eine starke und anhaltende Hitze nöthig, um alles Wasser auszutreiben. Nach einstündigem schwachen Rothglühen verlor dieser Chabasit 17,1 Proc. nach fortgesetztem halbstündigem starken Rothglühen noch 1,6 Proc. Die Analyse zu welcher nur 0,414 Grm. reiner Substanz verwandt werden konnte, ergab

- 1) Dieser grüne Turmalin, eingewachsen in körnigem Kalkstein findet sich am Flusse Arrach, der sich in die Bai von Algier ergießt. Die Krystalle sind einige Linien groß, zeigen die Flächen des neunseitigen Prismas deutlich gegeneinander abgesetzt. Das eine Ende wird gebildet durch die Flächen des Hauptrhomboëders und des ersten schärferen, das andere durch die herrschende Endfläche des Hauptrhomboëders und das erste stumpfe Rhomboëder. (Nach Stücken der Berliner Univ. Sammlung, welche einst A. v. Humboldt gehörten)



Kieselsäure	50,2
Thonerde	20,1
Kalkerde	8,5
Wasser	18,7
	<hr/> 97,4

Die Alkalien, welche wahrscheinlich im Verluste enthalten sind, konnten aus Mangel an Material nicht bestimmt werden. Doch genügt auch diese unvollständige Analyse zum Beweise, daß der Chabasit von jenem ungewöhnlichen Vorkommen dieselbe Zusammensetzung hat, wie die gewöhnlichen Chabasite.

Der Granit des Okerthals ist von grobkörniger Beschaffenheit und besteht aus weißem Orthoklas, schmutzig grünem Oligoklas, Quarz und schwärzlichgrünem Magnesiaglimmer. Nach Prof. G. Rose's Beobachtung finden sich darin sehr selten Blättchen von weißem Kaliglimmer. In diesem Granit entdeckte Hr. Ulrich früher schon Kalkspath in Begleitung von Flußspath, und hatte die Güte von diesem interessanten Vorkommen eine Reihe von Stücken zu übersenden. Der Kalkspath in spaltbaren, krystallinischen Körnern (bis 1 Zoll groß) erfüllt kleine drusenähnliche Räume. In den Kalkspath ragen die Krystalle der Gesteinsgemengtheile hinein. Der Kalkspath, in frischem Zustande weiß, erhält durch Verwitterung eine bräunliche Farbe und ist dann deutlicher sichtbar; derselbe ist an gewissen Stellen im Okergranit gar nicht selten. Am Ziegenrück enthält jener gewöhnliche Oker-Granit nach den Mittheilungen des Hrn. Ulrich eine etwa 10 Fufs nach jeder Richtung messende Ausscheidung von feinkörnigem Granit. »Die Abgränzung dieses Granits gegen den gewöhnlichen scheint ziemlich scharf zu seyn, doch ist nicht viel davon zu sehen. Aufser durch ein feineres Korn unterscheidet sich derselbe noch dadurch, daß er sehr häufig kleine Drusen umschließt in denen Albit-Krystalle vorzuherrschen scheinen. Meistens bildet jedoch der Albit nur mehr oder weniger dicke Rinden auf Orthoklas und zwar so, daß die Hauptspaltungsrichtungen beider fast genau zusammenfallen.« Die Albit-Krystalle

bedecken nicht nur wie es gewöhnlich der Fall ist die verticalen Flächen des Orthoklas, sondern auch die Endflächen  $P$ ,  $x$  usw. »Aufser diesen Orthoklasen und Quarzkrystallen enthalten die Drusen häufig Turmalin-Krystalle, die jünger zu seyn scheinen, als die früher genannten Mineralien; und mit diesen zusammen, anscheinend als jüngstes Gebilde, findet sich der Chabasit in einzelnen Krystallen, derben Körnern und etwas größeren lockeren Zusammenhäufungen. Die größten hier gefundenen Chabasitkrystalle sind Zwillinge des gewöhnlichen Rhomboëders in der Richtung der Hauptaxe etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll messend. Was das Auftreten der Drusen betrifft, so ist noch zu bemerken, daß dieselben nach gewissen Richtungen häufiger als nach andern, beinahe gangartig vorzukommen scheinen, und ferner, daß sie nicht direct von dem erwähnten feinkörnigen Granit umgeben sind, sondern daß vielmehr die Korngröße des umgebenden Gesteins von Außen her bis zum Drusenraume allmählich zunimmt.« (Fr. Ulrich).

Nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. G. Rose findet sich der Chabasit noch an einem andern Punkte im Granite des Harzes, am Rehberge nämlich. Auch hier kommt er in Begleitung von Flussspath in Drusen vor. Diesen seltenen Vorkommnissen des Chabasits in granitischen Gesteinen ist noch anzureihen der Chabasit von Stonington in Connecticut, mit Heulandit, Analcim, Kalkspath in Drusen eines aus Feldspath, Quarz und Hornblende bestehenden Syenits, (s. Dana, *Mineralogy* 3. ed. p. 310).

#### 14. Künstliche Zinkoxyd-Krystalle von Borbeck (Westphalen).

Vollflächige Didodecaëder treten bekanntlich nur an wenigen Mineralien auf; denn aufser am Beryll, wurden Formen dieser Art nur am Apatit aus dem Pfischthale beobachtet. Es möchte deshalb die Beobachtung eines Didodecaëders an Krystallen des Zinkoxyds der Mittheilung nicht unwerth seyn.

Nimmt man als Grundform des Zinkoxyds dasjenige Dihexaëder ( $a:a:\infty a:c$ ) an, welches nach G. Rose's

Messung in der Endkante  $127^{\circ} 40'$  bis  $43'$  mißt, so erhält das neue Didodecaëder die Formel

$$m = (a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{3}c).$$

Die Krystalle s. Fig. 12 Taf. III sind Combinationen dieser Form mit dem ersten Prisma  $M$ , dessen Flächen die Spaltbarkeit parallel geht, und der geraden Endfläche  $c$ , zu welchen Flächen zuweilen auch die Grundform tritt. Die Endkanten derselben werden durch das Didodecaëder zugeschärft. Ich maß die Endkante der Grundform  $= 127^{\circ} 48'$ . Unter Zugrundelegung dieses Winkels ergeben sich folgende Neigungen:

Seitenkante der Grundform	=	$123^{\circ} 18'$	
Endkante der Grundform zur Axe $c$	=	$31\ 56$	
Fläche der Grundform zur Axe $c$	=	$28\ 21\frac{1}{2}$	gemessen
Stumpfe Endkante des Didodecaëders $m$	=	$161\ 26$	$161^{\circ} 15'$
Schärfere " " "	=	$147\ 36$	$147\ 35$
Seitenkante " " "	=	$117\ 4$	
Didodecaëderfläche: Endfläche $c$	=	$121\ 28$	
Didodecaëderfläche: Prisma $M$	=	$144\ 30$	

Die Basis des Didodecaëders bildet ein symmetrisches Zwölfeck dessen beiderlei Winkel sind:  $158^{\circ} 11'$  (den Nebenaxen anliegend),  $111^{\circ} 49'$  (zwischen den Nebenaxen liegend).

*Anmerkung* betreffend den *Turnerit* aus dem *Tavetscher Thal*, s. No. 7 dieser Mittheilungen, Ann. Bd. CXIX S. 247 bis 254. Zu dem einzigen mir im vorigen Jahre bekannten *Turnerit*-Krystall von der *Tavetscher Fundstätte* bei der Kapelle *Sta Brigitta* unfern *Ruäras* hat Hr. *Wiser* in seiner Sammlung noch einen zweiten gefunden. derselbe ist reichlich eine Linie groß, von lebhaft gelber Farbe demantglänzend, in seiner Ausbildung und Flächenreichtum ganz gleich dem von mir beschriebenen Krystall, aufgewachsen in Begleitung von *Anatas* auf Talkschiefer. Der *Turnerit*, wenngleich selten und sonderbarer Weise stets nur in einzelnen Krystallen vorkommend, möchte sich doch in Samm-

lungen noch mehr auffinden lassen, wenn man die gelben Titanit-Krystalle der Alpen durchmustern wollte. Mit den kleinen einfachen Titaniten kann der Turnerit leicht verwechselt werden.

---

V. Ueber die specifische Wärme unterschweflig-saurer Salze; von Carl Pape.

---

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Verbrennungsproducte und die mechanische Leistungsfähigkeit des Schiefspulvers <sup>1)</sup> bin ich auf die Bestimmung der specifischen Wärme des unterschwefligsauren Kalis geführt. Die Verbrennung des Pulvers wurde unter Wasser vorgenommen, um die Versuche möglichst abweichend von dem von Bunsen <sup>2)</sup> eingeschlagenen Wege anzustellen. Hierbei trat das unterschwefligsaure Kali in einer solchen Menge auf, daß es bei der Berechnung der Leistungsfähigkeit des Pulvers nicht mehr vernachlässigt werden durfte, wie dies von Bunsen geschehen konnte. Der Einfluss dieses Salzes auf das Resultat mußte ein nicht unbedeutender seyn, und um ihn vollständig in Rechnung ziehen zu können, war die Kenntniss der bis dahin noch nicht beobachteten spec. Wärme des Salzes erforderlich. Wenn die specifische Wärme eines unterschwefligsauren Salzes bekannt gewesen wäre, so würde die des Kalisalzes mit genügender Sicherheit haben berechnet werden können, da das Gesetz über die Constanz der Producte aus spec. Wärme und Aeq. Gewicht von zusammengesetzten Körpern derselben Klasse nach den von Neumann und Regnault erhaltenen Resultaten mit größter Wahrscheinlichkeit als allgemeingültig angenommen werden konnte. Da indess die spe-

1) *De pulveris pyrii theoria chemica.* Berolini 1861.

2) Diese Annalen Bd. 102.

cifische Wärme von keinem unterschwefligsauren Salze bekannt war, so unternahm ich die Bestimmung dieser Gröſſe zunächst für das in Frage kommende Kalisalz. Um das genannte Gesetz auch für die Klasse der unterschwefligsauren Salze experimentell festzustellen wurde die Untersuchung gleichzeitig weiter auf einige andere unterschwefligsaure Salze ausgedehnt. Es wurden hierzu die am Leichtesten herzustellenden Salze von Natron, Baryt und Blei gewählt, sämmtlich in wasserfreiem Zustande, da in dieser Form das Kalisalz bei der genannten Untersuchung in Frage kam.

Die Resultate dieser Bestimmungen sollen im Folgenden mitgetheilt werden, ohne jedoch die Art und Weise eingehender zu besprechen, wie die einzelnen Versuche ange stellt sind, welche Einrichtung die benutzten Apparate gehabt haben und welcher Art die Vorsichtsmafsregeln gewesen, die zur Anwendung gekommen sind. Ich glaube hier auf meine Arbeit über die spec. Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefelsaurer Salze<sup>1)</sup> verweisen zu dürfen, da die Bestimmungen der spec. Wärme hier ganz in derselben Weise und mit denselben Apparaten ausgeführt ist wie dort bei den wasserfreien Salzen und da dort die genannten Punkte ausführlich erörtert sind. Es mag hier nur bemerkt seyn, dafs die angewandte Methode die der Mischung gewesen ist und dafs als Mischflüssigkeit gleichfalls Terpentinöl gewählt ist, da die unterschwefligsauren Salze darin ebenfalls vollständig unlöslich sind. Das benutzte Terpentinöl ist dasselbe gewesen, in welchem die spec. Wärme der schwefelsauren Salze bestimmt ist, es sind nämlich die Beobachtungen über die specifische Wärme der unterschwefligsauren Salze gleichzeitig mit den erstgenannten Versuchen und zwischen diesen zerstreut ange stellt. Der bei den folgenden Versuchen benutzte Werth der specifischen Wärme des Terpentinöls ist demnach 0,440.

Die Mehrzahl der hier untersuchten unterschwefligsauren Salze erhält man chemisch rein zunächst in Verbindung

1) Diese Ann. Bd. 120.

mit Wasser und ihre Darstellung in dieser Form bietet durchaus keine Schwierigkeiten. In dieser Form ist das Kalisalz durch längeres Kochen des schwefligsauren Kalis mit Schwefelblumen krystallisirt erhalten. Das Natronsalz kömmt in Verbindung mit Wasser in vollkommener Reinheit im Handel vor und eignet sich deshalb besonders zur Darstellung anderer unterschwefligsaurer Salze. Es ist in diesem Falle benutzt, um daraus mit Chlorbarium und salpetersaurem Bleioxyd die schwerlöslichen unterschwefligsauren Salze von Baryt und Blei darzustellen.

Das Wasser, welches das Kalisalz und Barytsalz enthalten und das letzte der fünf Aequivalente, mit denen das Natronsalz krystallisirt, kann nur bei höherer Temperatur, und wegen der leichten Zersetzbarkeit der unterschwefligen Säure, mit Anwendung der größten Vorsicht entfernt werden. Die Darstellung der wasserfreien Salze war in diesem Falle um so schwieriger, als die auf die Entwässerung bezüglichen vorhandenen Angaben sich als ungenau erwiesen und die neue Ermittlung der Temperatur, bei welcher alles Wasser ohne gleichzeitige Zersetzung des Salzes fortgeht, einen großen Aufwand von Zeit erforderte. Es liegt die Temperatur, bei der das letzte Aeq. Wasser fortgeht, sehr nahe bei derjenigen, bei welcher die durch Absatz von Schwefel kenntliche Zersetzung beginnt. Die letztere liegt bei den untersuchten Salzen von Kali, Natron und Baryt zwischen  $220^{\circ}$  C. und  $225^{\circ}$ , die erstere bei denselben Salzen etwas unter oder über  $215^{\circ}$ , während man für diese beim Kalisalze  $200^{\circ}$  und beim Barytsalze  $170^{\circ}$  angegeben findet. Das Bleisalz, welches kein Krystallwasser enthält, läßt sich bei  $100^{\circ}$  vollständig wasserfrei erhalten, ohne daß es bei dieser Temperatur eine Zersetzung erfährt, bei wenig über  $100^{\circ}$  tritt indess eine Zersetzung und Schwärzung sehr bald ein.

Für die genaue Bestimmung specifischer Wärmen ist es sehr wesentlich, daß der untersuchte Körper sich in der für solche Untersuchungen günstigsten Form darstellen läßt. Am Vortheilhaftesten ist es, wie a. a. O. gezeigt ist, wenn

der Körper in kleinen kaum erbsengroßen und dabei womöglich festen Stücken angewandt werden kann. Es war daher bei der Darstellung der wasserfreien unterschwefligsauren Salze besonders darauf zu achten, sie in dieser günstigsten Form zu erhalten. Bei dem Natronsalze war dies ohne Schwierigkeit zu erreichen und zwar in der Weise, daß die im Krystallwasser geschmolzene Masse nach der Verdampfung der Hauptwassermenge in Stücke von der erforderlichen GröÙe zerschlagen und dann im Luftbade völlig getrocknet wurde. Ebenso leicht war das Kalisalz in passender Form zu erhalten, indem die Krystalle des Salzes, welches beim Erhitzen nicht im Krystallwasser schmilzt, in Stücke von der gewünschten GröÙe zerschlagen und dann gleichfalls im Luftbade entwässert wurden. Die so erhaltenen Stücke beider Salze waren vollkommen fest und erwiesen sich als sehr geeignet für die Untersuchung.

Weniger leicht war es, den Salzen von Baryt und Blei die passendste Form zu geben, da sie nicht in größeren, festen Krystallen, sondern nur als kleine Schuppen und feine Nadeln erhalten werden, die auch beim Trocknen eine Formänderung nicht erfahren. Um die Salze in wenigstens einigermaßen zusammenhängenden Stücken zu erhalten und jedenfalls die Benutzung in Pulverform zu vermeiden, wurde die ausgewaschene und durch besondere Analysen als rein befundene Masse zwischen Fließpapier zu 2 bis 3<sup>mm</sup> dicken Schichten ausgepresst und diese darauf in Würfel von gleicher GröÙe zerschnitten. Diese Würfel wurden darauf im Luftbade bei den angegebenen Temperaturen entwässert und dann, da sie ihren Zusammenhang sehr gut bewahrten, zur Beobachtung der spec. Wärme benutzt.

Die folgende Tabelle enthält die zur Berechnung der spec. Wärme nöthigen GröÙen für jeden einzelnen Versuch, wie sie beobachtet sind, und die daraus berechnete specifische Wärme. Die Formel, welche bei der Berechnung der specifischen Wärme aus den Beobachtungen zur Anwendung kommt, ist die folgende <sup>1)</sup>:

1) Diese Annalen Bd. 120, S. 349.



$$s = \frac{V_m e^{\lambda_1 T} - V_1 \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}{V - V_m e^{\lambda_1 T} - V_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} s_1.$$

Bei diesen Versuchen hat sich  $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$  ebenso, wie bei den Versuchen zur Ermittlung der specifischen Wärme der schwefelsauren Salze, sehr klein ergeben, so daß das Product aus dieser GröÙe und der von der Temperatur der Umgebung angerechneten Anfangstemperatur der Flüssigkeit, also  $V_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$  hat vernachlässigt werden dürfen. Dadurch nimmt der vorstehende Ausdruck die auch bei der genannten Untersuchung benutzte einfachere Gestalt an:

$$s = \frac{V_m - V_1 + V_m \lambda_1 T}{V - V_m - V_m \lambda_1 T} s_1.$$

Der Einfluß des Gliedes  $V_m \lambda_1 T$  auf das Resultat ist bei der vorliegenden Untersuchung nur sehr gering und in den meisten Fällen sogar verschwindend klein gewesen.

In der Formel bedeutet  $s$  das Product aus dem Gewichte  $S$  und der specifischen Wärme  $c$  des untersuchten Körpers,  $s_1$  die Summe der entsprechenden Producte der Mischflüssigkeit und der übrigen mit derselben in steter Berührung befindlichen Apparatheile. Die in der Tabelle vorkommenden Zeichen haben folgende Bedeutung:

- |   |  |
|---|--|
| $O$ Gewicht des Terpentinöles,  |  |
| $W$ Wasserwerth der festen Theile des Mischgefäßes,   |  |
| $S$ Gewicht des angewandten Salzes,   |  |
| $U$ Temperatur der Umgebung   |  |
| $V_1$ Anfangstemperatur des Terpentinöles   | } in Scalentheilen des benutzten Thermometers angegeben. |
| $V_m$ Maximumtemperatur des Terpentinöles   |  |
| $V$ Anfangstemperatur des erhitzten Salzes  |  |
| (Bei der Berechnung sind die Temperaturen von der der Umgebung an gezählt).   |  |
| $d$ Das bei der Abkühlung in der Minute als Zeiteinheit beobachtete logarithmische Dekrement,                                 |  |
| $T$ Zeit vom Hineinwerfen des Körpers in die Flüssigkeit bis zum wahrscheinlichen Eintritt des wirklichen Temperaturmaximums, |  |
| $\lambda_2$ Die zweite der beiden Constanten, von denen die Correctionen abhängen,  |  |
| $c$ Die beobachtete specifische Wärme des untersuchten Salzes.  |  |



No.	O	W	S	U	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V	d	T	$\lambda_2$	c
1. Unterschweifsaures Natrium.											
Fest; spec. Gewicht: 2,119.											
1	233,50	6,544	20,13	152,7	146,56	162,09	535,70	0,0004	0,95		0,226
2	"	"	23,67	162,8	152,96	169,70	535,09	3	0,87		0,212
3	"	"	23,37	158,4	158,81	174,58	535,09	4	0,98	11,90	0,204
4	"	"	24,08	146,5	141,26	159,06	535,70	4	1,03		0,215
5	"	"	24,69	148,0	141,36	160,50	"	3	1,12		0,226
6	"	"	26,15	148,0	146,56	166,40	"	5	1,00		0,225
7	"	"	25,11	147,4	146,36	166,09	535,28	6	0,92		0,233
8	"	"	24,98	151,8	151,66	170,28	534,41	6	1,00	11,90	0,224
Mittel: 0,0004										11,90	0,221
2. Unterschweifsaures Kali.											
1	206,00	7,923	18,58	132,7	126,44	141,21	532,44	0,0001	0,83		0,200
2	205,86	"	19,23	127,8	128,61	143,36	533,33	3	0,70	14,65	0,194
3	205,79	"	18,94	129,1	130,12	144,91	534,00	2	0,70		0,198
4	205,62	"	18,64	130,1	133,93	148,11	533,33	4	1,03		0,195
5	205,48	8,454	18,02	138,0	139,41	152,95	532,53	2	0,80	10,60	0,196
6	205,64	7,923	18,88	133,5	134,69	148,86	533,32	2	0,63		0,192
7	206,70	"	19,43	112,5	103,89	120,45	535,53	1	1,13		0,203
Mittel: 0,0002										12,63	0,197



Bei einer grossen Reihe von Verbindungen, die auf ihre specifische Wärme untersucht sind, hat sich bis jetzt ohne Ausnahme das Neumann'sche Gesetz bestätigt, dafs bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Körpern das Product aus specifischer Wärme und Aeq. Gewicht einen constanten Werth hat. Es liefs sich daher erwarten, dafs dasselbe auch von der Klasse der unterschwefligsauren Salze gelten würde und um dies zu prüfen, sind die genannten Producte für die vier untersuchten Salze gebildet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

		Beobachtete	
	Aeq. Gew.	spec. Wärme	Product
Unterschwefligs. Natron	989,05	0,221	218,6
„ Kali	1190,05	0,197	234,5
„ Baryt	1557,18	0,163	253,8
„ Bleioxyd	1994,14	0,092	183,5

Ein Vergleich der Producte, wie sie sich hier ergeben, zeigt statt der erwarteten wenigstens angenäherten Gleichheit im Ganzen eine sehr grosse Verschiedenheit. Man müfste darin eine Abweichung der unterschwefligsauren Salze von dem Neumann'schen Gesetze erkennen, wenn nicht Gründe vorhanden wären, durch welche die Abweichungen der beiden am meisten abweichenden Salze sich erklären liefsen und die zu einer Ausscheidung dieser Salze von der Bildung des Mittels berechtigten. Es sind im Vorhergehenden sämmtliche mit den genannten vier Salzen angestellten Beobachtungen mitgetheilt, ohne Rücksicht darauf, ob die Resultate eines Theiles derselben beanstandet werden können oder nicht. Es blieb für diese Stelle vorbehalten, zu entscheiden, ob einige der Versuchsreihen zu verwerfen seyen, und welche, und die Gründe dafür anzugeben.

Eine stets gleichsorgfältige Ausführung der Versuche vorausgesetzt, wie sie hier verbürgt werden kann, ist unter sonst gleichen Verhältnissen der Werth eines Versuches nur noch abhängig von der äufseren Beschaffenheit und von der Menge des untersuchten Körpers, also von der Menge der in der Flüssigkeit eingeführten Wärme oder

der Gröfse der darin hervorgebrachten Temperaturerhöhung. Je größer die letztere erreicht werden kann, auf einen um so kleineren Theil ihres Werthes kann die eingeführte Wärmemenge beobachtet werden und desto genauer muß sich durch den Versuch die gesuchte specifische Wärme ergeben. Bei der einmal gegebenen unveränderlichen Gröfse des Hohlraumes im Dampfapparate und der ohne Nachtheil für die Genauigkeit der Versuche nicht gut zulässigen Verminderung der Flüssigkeitsmenge hing die Menge des Körpers, welche zur Zeit angewandt werden konnte, wesentlich von seiner äußeren Beschaffenheit ab. Die Menge war am größten, wenn er in festen, am kleinsten, wenn er in losen, voluminösen Stücken vorlag.

Die Salze von Kali und Natron bestanden aus kleinen, festen Stücken, von ihnen konnte jedesmal eine genügende Menge dem Versuche unterworfen werden und die Temperaturerhöhung zeigte sich hinreichend groß. Das Baryt- und Bleisalz dagegen konnten nur in lose zusammenhängenden Stücken erhalten werden, die trotz ihres wirklichen hohen specifischen Gewichtes anscheinend ein nur sehr geringes specifisches Gewicht besaßen. Die jedesmal zu einem Versuche verwendbare Menge war daher nur klein und bei der wegen des höheren Aeq. Gewichtes niedrigeren specifischen Wärme war die in die Flüssigkeit eingeführte Wärmemenge und demnach die Temperaturerhöhung nur eine geringe. Bei sämmtlichen mit dem Bleisalze angestellten Versuchen war die Temperaturerhöhung eine so kleine — sie betrug im Maximum nicht einmal 7 Scalentheile des benutzten Thermometers — daß sie aus diesem Grunde als unzuverlässig bezeichnet werden müssen. Es scheint diess um so mehr gerechtfertigt als zu der geringen Genauigkeit, mit welcher die kleine Temperaturerhöhung beobachtet werden konnte, noch ein Fehler hinzutrat, der seinen Grund in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Salzes hatte, wie sie durch den voluminösen, unzusammenhängenden Zustand des Salzes bedingt war.

Aus denselben Gründen müssen auch die am Barytsalze

angestellten Beobachtungen unzuverlässig erscheinen. Auch bei diesem Salze ist die eingeführte Wärmemenge, wenn auch grösser als beim Bleisalze, eine nur geringe gewesen und ausserdem hat sich das Salz ebenfalls in dem der Zuverlässigkeit der Beobachtungen ungünstigen losen und voluminösen Zustande befunden. Die drei vorliegenden Versuche stimmen allerdings auffallend unter einander überein; es darf diese Uebereinstimmung aber wohl nur eine zufällige genannt werden, aus den angeführten Gründen und da das Product aus specifischer Wärme und Aeq. Gewicht zu sehr von der entsprechenden Grösse beim Kali- und Natronsalze abweicht.

Die Versuche, welche mit den letzteren beiden Salzen angestellt sind, sind frei von den besprochenen Fehlerquellen. Die Temperaturerhöhung hat sich hinreichend gross gezeigt und die Salze selbst haben sich rücksichtlich ihrer Wärmeleitungsfähigkeit in einem vortheilhaften Zustande befunden. Man darf deshalb die für diese beiden Salze ermittelten specifischen Wärmen, die auch in den einzelnen Versuchen sehr nahe denselben Werth zeigen, als sehr wahrscheinlich richtig ansehen. Da nun ferner bei diesen Salzen die genannten Producte hinreichend übereinstimmen, so wird man das Neumann'sche Gesetz auch für die Klasse der unterschwefligsauren Salze gelten lassen und die Erklärung für die Abweichung des Productes bei den beiden anderen Salzen von dem Mittel dieser beiden Producte nur in den angedeuteten Fehlerquellen suchen.

Das Mittel aus den Producten des Natron- und Kalisalzes ist als der wahrscheinlichste Werth dieser Grösse für die Klasse der wasserfreien unterschwefligsauren Salze angenommen. Sein Werth ist 226,5. Dieser Werth ist der Ermittlung der specifischen Wärme des Baryt- und Bleisalzes durch Berechnung zu Grunde gelegt. Werden aus diesem Mittelwerthe rückwärts durch Division mit dem betreffenden Aeq. Gewichte die specifischen Wärmen der untersuchten Salze berechnet, so ergeben sich dafür die folgenden wahrscheinlichsten Werthe:

## Specifische Wärmel.

Unterschwelligs. Natron 0,229

" Kali 0,190

" Baryt 0,146

" Bleioxyd 0,114.

**VI. Der Wirbelsturm am 9. und 10. April 1858**  
*in der Andaman-See;*  
 von G. v. Liebig, Dr. Med. in Reichenhall.

**I**m April und Mai 1858 berichteten die Zeitungen von Calcutta über einen Sturm im bengalischen Meerbusen am 9. und 10. April und den beiden vorhergehenden Tagen, durch welchen mehrere Schiffe verloren gingen und der auch sonst viel Schaden anrichtete.

Ich war damals in der Andaman-See als Schiffsarzt am Bord einer Dampffregatte der Ostindischen Compagnie, *Semiramis*, unter Capitain Campbell, welche von Calcutta am 4. März abgegangen war, um die Andaman-Inseln und Maulmain zu besuchen, und hatte auf diese Weise Gelegenheit, nähere Nachrichten über diesen Sturm zu sammeln. Es war ein deutlich ausgeprägter Wirbelsturm, Cyclone, in der Andaman-See, einer Gegend, die für gefährliche Stürme bekannt ist, wo aber bis jetzt noch von Keinem die Spur genauer verfolgt werden konnte. Piddington erwähnt in seinem *Sailors horn book* mehrere aus jener Gegend, nach Berichten einzelner Schiffe, deren Richtung aber ihrer ganzen Ausdehnung nach nicht vollkommen bestimmt ist. Sie sollen sich von SO nach NW bewegt haben, wie andere ähnliche Stürme im bengalischen Meere sowohl als in der nördlichen tropischen Zone überhaupt.

Der zu beschreibende Sturm vom 9. und 10. April 1858 unterscheidet sich von allen diesen durch seine ungewöhn-

liche Richtung. Er bewegte sich nämlich nicht von SO nach NW wie gewöhnlich, sondern von SW nach NO, eine Richtung, welche die Wirbelströme gewöhnlich erst in der Nähe des Wendekreises oder in einer etwas höheren Breite anzunehmen pflegen, wenn sie so weit gelangen. Er zog sich von dem nördlichen Ende der Andaman-Inseln nach dem *Cap Negrais* des gegenüberliegenden Festlandes von Hinterindien. (Siehe die Karten Taf. IV).

Ein ziemlich eng begränzter Windstrom in der Richtung von SO nach NW von mäßiger Stärke, der am 7. und 8. April auf die Ostseite der Andaman-Inseln wehte, scheint den Wirbelsturm eingeleitet zu haben, in welchem sich sein Uebergang durch die Beobachtungen der Brig *Mutlak* direct verfolgen läßt. Der Wirbel bewegte sich dann vom Nordende der Andaman-Inseln aus fast in einem rechten Winkel zu dem einleitenden Strome von SW nach WO.

Die Beobachtungen der im Folgenden zu erwähnenden Schiffe und Auszüge aus ihren Log-Büchern finden sich im Anhang. In der Bestimmung einiger Schiffs-Course wurde ich durch den gütigen Beistand des Capitain Campbell von der *Semiramis* wesentlich unterstützt, dessen große lokale und allgemeine Erfahrung mir bei fehlenden eigenen nautischen Kenntnissen aufs Freundlichste zu Hülfe kam. Die *Semiramis* verließ *Port Blair*, eine Bucht am südlichen Ende und auf der Ostseite der Andaman-Inseln ( $11^{\circ} 41' \text{ N. B.}, 92^{\circ} 45' \text{ O. L. Greenwich}$ ), seitdem eine Strafcolonie, am Morgen des 7. April für *Maulmain*, einen Handelsplatz nahe der Mündung des Flusses Salween (*Salween*) in Birma. In den letzten 14 Tagen vor unserer Abreise war die Windrichtung in *Port Blair* von ONO, O und OSO, der Luftstrom war sehr schwach und bisweilen gar nicht fühlbar, besonders draussen auf der See. Er führte langsam große Sommerwolken über die Inseln.

Am 6. April verdichteten sich die Wolken und Regenschauer fielen. In der Nacht traten Gewitter ein und am Morgen des 7. war der Himmel bedeckt und regnerisch. Bald nachdem wir am 7. *Port Blair* verlassen hatten,

drehte sich der Wind nach Südost und verstärkte sich bedeutend mit Regen und Windstößen und mit Blitzen im Süden. Er blieb so bis in die Nacht, aber am Morgen des 8. hatte er sich nach NO gedreht, und das Wetter klärte sich etwas auf. Der Südoststrom war von einem etwas erniedrigten Barometerstand begleitet gewesen. Während des Tages am 8. wechselte der Wind in geringerer Stärke, bei immer regnerischem Wetter weiter bis westlich von Nord, und kehrte in der folgenden Nacht nach NO zurück, wo er während des Morgens blieb.

Am 9. April um 1 Uhr Nachmittags ankerten wir vor *Amherst* an der Küste, während der Wind um Mittag durch Ost nach Südost übergegangen war. Während der Nacht unter Wetterleuchten im Südost und Süden wuchs die Stärke des Windes bedeutend (von 4 bis 8 und 9), und wandte sich nach Süden, aus welcher Gegend er am Morgen des 10. mit Sturmstärke wehte, unter öfteren Regenschauern, aber ohne bedeutende Verdichtung des Gewölkes oder ungewöhnliche elektrische Erscheinungen. Man konnte während des Tages gelegentlich blaue Stellen zwischen den Wolken erblicken.

Die *Semiramis* verließ *Amherst* um Mittag und fuhr den Fluß aufwärts nach *Maulmain*, wo sie um 2 Uhr Nachmittags ankam.

Das Barometer, welches seit dem Tage, wo wir *Calcutta* verließen, den ihm in den Tropen eigenthümlichen höchst regelmäßigen Gang eingehalten hatte, hatte am Morgen des 10. eine auffallende Abweichung gezeigt.<sup>1</sup> Die barometrische Curve war am 9. noch ganz regelmäsig, indem das Quecksilber bis 9 und 10 Uhr Morgens stieg, und dann bis 4 und 5 Uhr Nachmittags fiel, um dann abermals zu steigen, und während der Nacht ein zweites Maximum und Minimum zu beschreiben.

Am 10. April stieg die Quecksilbersäule nur bis 8 Uhr Morgens und fing dann an zu fallen. Um 10 Uhr stand es viel tiefer als es hätte seyn müssen, und um 0,17 Zoll (engl.) tiefer als Tags zuvor um dieselbe Stunde. Der



mittlere Barometerstand am 10. (Mittel von 8 Uhr Morgens und 4 Uhr Nachmittags) war 0,12 Zoll tiefer als das Mittel am 9. Am 11. April stieg das Barometer wieder fast zu seiner vorigen Höhe und kehrte zu seinem regelmäßigen Lauf zurück.

Das Zusammentreffen des niedrigen und unregelmäßigen Barometerstandes mit der zunehmenden Gewalt des Windes liefs vermuthen, daß ein Wirbelsturm in der Nähe vorüberzog, von dessen äußerstem Rande wir berührt wurden; das letztere deshalb, weil der Wechsel des Windes langsam stattfand und die atmosphärischen Störungen unbedeutend waren. Da der Wind von SO durch S nach SW umsetzte, so würden wir uns in der rechten Hälfte befinden haben und der Mittelpunkt wäre uns am Morgen des 10. April am nächsten gewesen.

Wenige Tage nach unserer Ankunft in *Maulmain* erhielten wir die Bestätigung dieser Vermuthung.

Am 12. April kam die mit der Küstenaufnahme beschäftigte Brig *Mutlah*, Lieutenant *Sweeney*, *Indian Navy*, in *Maulmain* an. Sie war am 8. April gezwungen worden ihre Station gegenüber der mittleren Andaman-Insel, wegen stürmischen Wetters zu verlassen. Die *Mutlah* erhielt die ersten Anzeigen des kommenden Unwetters am 7. als sie in *Diligent Straits* vor Anker lag (siehe Anhang). Der Wind, welcher vorher aus ONO und OSO geweht hatte, wie auch in *Port Blair*, drehte sich am Morgen des 7. nach SO mit starken Windstößen und Regen gegen Abend. Die *Semiramis* hatte denselben Wechsel an demselben Tage und in etwa der nämlichen geographischen Länge erfahren, oder genauer, etwas mehr östlich und weiter südlich. Am 8. April verstärkte sich der Sturm und der Wind drehte sich nach SSO. Die Brig verließ nun ihren Ankerplatz und lief von dem Winde mit nordöstlicher Steuerung, während die Stärke des Windes sehr zunahm, der am Morgen des 9. April mit furchtbarer Gewalt aus S. wehte. Am 10. mäßigte sich der Sturm, indem der Wind nach SSW und

SW überging. Die Brig suchte nun den Fluß von *Maulmain* zu gewinnen.

Das Barometer war vom 7. April an im Fallen und stand am Tiefsten am 9; am 10. stieg es wieder. Aus der Drehung des Windes geht hervor, daß die *Mutlah* ebenfalls in der rechten Hälfte des Sturmes sich befand, und aus dem Barometerstand und der Stärke des Windes ergibt sich, daß sie am Morgen des 9. seinem Mittelpunkt am nächsten war, der sich westlich vor ihr befand.

Der größeren Gewalt des Sturmes entsprechend, mußte die *Mutlah* dessen Mittelpunkt viel näher gewesen seyn, als die *Semiramis*. Sie traf den Sturm zwei Tage früher als die *Semiramis* und weiter westlich.

Obwohl die Beobachtungen der beiden Schiffe so weit übereinstimmten, so war es doch auffallend, daß in diesen Breiten ( $15^{\circ}$  bis  $17^{\circ}$  N.) ein Wirbelsturm in der angegebenen Richtung, nämlich von Westen nach Osten sich bewegen sollte, da die gewöhnliche Richtung der Wirbelstürme in diesen Breiten von Ost nach West läuft, und es war immer noch nothwendig eine weitere Bestätigung mit Bezug auf das Bestehen eines Wirbels abzuwarten. Diese wurde durch den Postdampfer, *Cape of Good Hope*, gegeben, der am 9. April in den Sturm gerieth, als er seinen Weg von *Akyab* nach *Rangoon* in der Richtung der Küste von *Arraccan* verfolgte. Nachdem am Morgen SW. geweht hatte, fing hier der Sturm in der Nähe der Insel *Cheduba* mit Ostwind an. Er verstärkte sich, indem der Wind sich nach NO. drehte, und das Sympiesometer <sup>1)</sup> fiel. Die Gewalt des Sturmes war am größten und das Sympiesometer stand am niedrigsten um und nach Mitternacht, mit dem Wind aus N., als sich der Dampfer etwa 40 Meilen <sup>2)</sup> nordwestlich vom *Cap Negrais* befand. Hernach drehte sich der Wind nach NW., der Sturm mäßigte sich und legte sich um Mittag am 10. April. Der Dampfer

1) Eine Art Differentialbarometer.

2) Seemeilen, 60 auf einen Grad.

kam am 11. April Abends bei schönem Wetter in Rangoon an.

Der Wind hatte aus Ost angesetzt und war durch Nord nach West übergegangen, also war das *Cape of Good Hope* in der linken Hälfte des Sturmes, und dessen Mittelpunkt am nächsten um Mitternacht. Die Richtung des Mittelpunktes war östlich vom Schiffe. Als sich die *Semiramis* am Morgen des 9. April *Amherst* näherte, erblickten wir das Schiff *Alma*, auf dem Wege von *Amherst* nach *Port Blair*. Es passirte uns mit NO., den es bis spät am Nachmittage behielt. Um 9 Uhr Abends rifs ein heftiger Windstoß aus SO. sein Haupttopsegel weg. Um Mitternacht kam der Wind von S. mit furchtbaren Stößen, unter Blitz und Donner, und der Sturm hielt an bis um Mittag am 10. April wo der Wind mit dem Uebergang in SW. sich mäßigte. Am 11. war das Wetter schön, mit leichten westlichen Luftströmen.

Die *Alma*, in der rechten Hälfte des Sturmes, war nordwestlich in den Golf von *Martaban* verschlagen worden, wo sie um Mitternacht vom 9. auf den 10. April die stärkste Gewalt des Sturmes erfuhr, dessen Mittelpunkt westlich von ihr lag. Zu dieser Zeit wurde bei *Amherst* wohl auch der Wechsel und die Zunahme des Windes, aber ohne gewaltsame Störungen, gespürt.

Aus den Beobachtungen der *Alma* und des *Cape of Good Hope* läßt sich der Mittelpunkt des Sturmes um Mitternacht am 9. bestimmen, der östlich von dem letzteren und westlich von dem ersteren, also zwischen beiden Schiffen gelegen war. Berücksichtigt man dabei die große Heftigkeit des Sturmes zu *Port Dalhousie*, wo er am schlimmsten gewüthet haben soll, so war der Mittelpunkt etwa 40 bis 60 Meilen ONO. vom *Cap Negrais* auf dem Festlande (Siehe Karten Taf. IV).

Der Dampfer *Coromandel* der Ostindischen Compagnie, nach *Madras* bestimmt, verließ *Rangoon* am 8. mit N- und NO-Wind und Regen, demselben Wetter, welches die *Semiramis* an jenem Tage angetroffen hatte. Er hielt den

gewöhnlichen Cours ein, und wandte sich in 15° N. B. am Morgen des 9. April nach Westen. Der Sturm begann um 11 Uhr Morgens am 9., indem der Wind von N. nach SO. umschlug, bei einem Barometerstand von 29,96 Zoll engl. Das Schiff änderte seinen Cours bald in der Richtung nach W. und bei N. und WNW., der Wind drehte sich um 1 Uhr nach OSO., indem er sich rasch verstärkte, und das Barometer fiel. Um 4 Uhr Nachmittags war das Schiff etwas nördlich von der Insel *Preparis*. Der Wind hatte plötzlich nach NNO. umgesetzt und stürmte mit schrecklicher Gewalt unter Donner und Blitz und heftigem Regen. Das Barometer fiel rasch, allein die dringende Gefahr liefs keine Zeit die Beobachtungen aufzuzeichnen; um 4 Uhr hatte es seinen tiefsten Stand erreicht. Das Schiff stellte sich nun passiv mit dem Kopf nach Osten; es erlitt starke Beschädigungen (siehe Anhang). Der Sturm wüthete fort, indem der Wind nach NNW. umsetzte, bis 7 Uhr Abends, wo man wieder eine Beobachtung des Barometers aufschreiben konnte. Das Quecksilber stand auf 29,20 Zoll, also 0,7 Zoll niedriger, als zu Anfang des Sturmes. Nach dieser Stunde mäsigte sich der Sturm, der Wind zog sich mehr nach Westen, und das Barometer fuhr fort zu steigen. Um 10 Uhr Abends war es 29,49. Aus der ungeheuren Heftigkeit des Sturmes um 4 Uhr Nachmittags, und dem plötzlichen Wechsel des Windes nach Norden, so wie dem raschen Fallen und dem tiefsten Stand des Barometers läfst sich schliessen, dafs der *Coromandel* um diese Zeit dicht bei dem Mittelpunkt des Sturmes gewesen seyn mußte. Für die Annäherung des Mittelpunktes schon bald nach dem Anfange des Sturmes spricht die rasche Drehung der Windrichtungen überhaupt. Das Schiff war Anfangs in der rechten Hälfte des Sturmes, anstatt aber wie die *Alma* und *Mutlah* auf dieser Seite zu bleiben, mußte es, wie die Drehung des Windes von SO. durch O. nach N. beweist, dessen Bahn senkrecht auf deren Richtung gekreuzt haben und in die linke Hälfte übergegangen

seyn, wobei es nahe vor dem Mittelpunkte vorbeikam, und diesem selbst nur mit knapper Noth entging.

Der Sturm hatte das Schiff zuerst von SO. getroffen, ebenso wie bei der *Mutlah* und *Alma*, allein der Zeitpunkt war ein späterer, als bei der *Mutlah* und östlich von dieser, und ein früherer als bei der *Alma*, und im Westen desselben, indem der *Coromandel* eine Stellung zwischen diesen beiden Schiffen einnahm. Hierdurch gewinnt die schon gebildete Ansicht über die Richtung des Sturmes von SW. nach NO. eine neue Bestätigung.

Die Beobachtungen des *Coromandel* gestatten uns, den Mittelpunkt um 4 Uhr Nachmittags am 9. auf etwa 40 Meilen NNO. von der Insel *Preparis* festzustellen. Die Bahn des Sturmes bei seinem Uebergang auf das Festland wird nun durch die Stellung des Mittelpunktes um Mitternacht gegeben, welche wir und *Cape of Good Hope* und *Alma* bestimmt haben.

Wir können nun auch den Ort des Mittelpunktes am 9. feststellen. Der *Coromandel* hatte um diese Zeit SO-Wind mit dem Mittelpunkt in SW. Die *Mutlah* hatte zu derselben Stunde den Wind von S und den Mittelpunkt im W. Von den Orten der beiden Schiffe ausgehend, treffen diese Richtungslinien etwa 10 Meilen nördlich von der kleinen *Cocos*-Insel zusammen, wodurch der Mittelpunkt bestimmt ist. (Siehe Karten Taf. IV). Hiermit stimmen die Beobachtungen des *Cape of Good Hope*, welches um Mittag bei *Cheduba* Ostwind hatte.

Jetzt bleibt noch der Ort des Mittelpunktes um Mittag am 10. zu suchen übrig. Zu dieser Stunde hatte die *Alma* im Golf von *Martaban* sehr nahe der Küste SW, und das *Cape of Good Hope*, etwa 40 Meilen Südwest vom *Cap Negrais*, hatte NW. Die Richtungslinien, welche sich aus diesen Windrichtungen für den Mittelpunkt ergeben, deuten auf einen Punkt auf dem Festlande, etwa 40 bis 60 Meilen nördlich von *Rangoon*. Hiermit stimmt der Uebergang des Südwindes in Südwest am Nachmittags des 10. zwischen *Amherst* und *Maulmain*. Ich habe die Routen der Schiffe

und die Bahn des Sturmes am 9. und 10. April auf den beiden Karten der Taf. IV verzeichnet.

Zu *Port Blair* wurde der Sturm schon am 8. April gespürt, obgleich nicht besonders heftig. Der Wind fing um Mitternacht vom 7. auf den 8. an stark zu wehen, und am 8. war das Barometer etwas erniedrigt. Der Wind ging noch am 8. Abends nach SW und am 9. nach W über. Es ist wahrscheinlich, daß der Sturm, eingeleitet durch den SO Sturm am 7. April, etwas westlich von den Andaman-Inseln, am 8. seinen Anfang nahm; allein ob er am 8. schon als vollkommener Wirbelsturm ausgebildet war, ist zweifelhaft.

Nach den erhaltenen Nachrichten wurde der Sturm in *Akyab* gar nicht gespürt, aber sein weitester Umkreis berührte um Mittag am 9. die Insel *Cheduba* und *Amherst*, wo ich die anfängliche Drehung des Windes nach SO und sein späteres Wechseln durch S nach SW als hinreichenden Beweis nehme. Wenn man von dem Orte ausgeht, welchen der Mittelpunkt um Mittag am 9. bei den *Cocos-Inseln* einnahm, so würde der Sturm zu jener Zeit einen Halbmesser von etwa 300 Meilen gehabt haben.

Da wir die Mittelpunkte für Mittag am 9. und 10. und für die dazwischen liegende Mitternacht bestimmt haben, so läßt sich nun auch die Geschwindigkeit der Fortbewegung des Mittelpunktes auf dem Wasser und auf dem Lande beurtheilen. Von Mittag bis Mitternacht am 9. durchlief derselbe eine Strecke von 160 bis 170 Meilen und in den darauf folgenden 12 Stunden etwa 90 bis 100 Meilen. Er bewegte sich also mit einer Geschwindigkeit von etwa 14 Meilen in der Stunde auf dem Wasser und etwa 8 Meilen in der Stunde auf dem Lande. Die Bahn des Sturmes ist nicht eine gerade Linie, sondern etwas gekrümmt, mit der Concavität nach Südost. Wenn der Sturm die Geschwindigkeit von 14 Meilen schon am 8. April besessen hätte, so würde, wenn wir seine Bahn rückwärts fortsetzen, der Mittelpunkt um Mittag am 8. etwa 150 Meilen südlich von *Port Blair* gewesen seyn müssen. Die *Mutlah*

und *Port Blair* würde er dann am 8. zuerst mit O oder OSO getroffen haben. Ferner würde der Mittelpunkt so nahe an *Port Blair* vorübergegangen seyn, daß die Verwüstung im Urwald daselbst und die atmosphärischen Störungen sehr bedeutend gewesen seyn würden, und den dortigen Personen jedenfalls höchst bemerkenswerth. Außer einem ziemlich starken Wind mit Regen wurde aber dort nichts beobachtet, und die aufgezeichneten Windrichtungen machen die oben ausgesprochene Vermuthung viel wahrscheinlicher. Außerdem hatte das Schiff *Edward* um Mittag am 8. in  $7^{\circ} 34' \text{ N. B.}$  und  $89^{\circ} 1' \text{ O. L.}$  sowohl als am Nachmittag auf seinem Wege nach *Port Blair* schönes Wetter mit SW, was kaum wahrscheinlich gewesen seyn würde, wenn der Sturm in der angedeuteten Richtung und Entfernung südlich von den Andaman-Inseln seinen Anfang genommen hätte; das Schiff wäre dann um Mittag am 8. etwa 150 Meilen vom Mittelpunkt entfernt gewesen.

Zur Bestimmung des Mittelpunktes habe ich nur solche Stunden benutzt, wo auf jedem Schiff sicher eine Beobachtung und Orientirung gemacht und eingetragen ward, wenn die Umstände das letztere überhaupt zuließen. Die Schiffsorte zu jenen Stunden können als richtig oder nur wenig abweichend angesehen werden. Würde man eine solche Vorsicht unterlassen, so wäre durch die weniger genaue Beobachtung der Winddrehungen, besonders an Orten, welche dem Mittelpunkt des Sturmes entfernter liegen, leicht Gelegenheit zu Irrthümern und Zweifeln gegeben.

Die Winde werden in der Regel nur zu bestimmten Stunden aufgeschrieben, oder auch dann, wenn der Wind sehr rasch und auffallend wechselt; bei stürmischem Wetter, so oft es möglich ist, oder nöthig erscheint.

Wenn nicht ein regelmäßiges *Log* geführt wird, was nicht immer der Fall ist, muß man um so mehr Vorsicht im Gebrauche der Beobachtungen anwenden. Die Zeit des Eintritts einer neuen Windrichtung, wenn sie sich nicht sehr auffallend kund giebt, läßt sich dann später nicht mehr genau ermitteln. So gab z. B. der Capitain der *Alma* nach



seinen Notizen nur an, daß der SO am 9. gegen Abend eingetreten sey, und ihn um 9 Uhr Abends sein Segel zerrissen habe, während er diese Windrichtung doch schon am Nachmittag gehabt haben mußte, nach der Stellung des Schiffes und den gleichzeitigen Beobachtungen der *Semiramis* zu schliessen.

Wenn ein Schiff vor Anker liegt, werden regelmäßige Eintragungen nicht mehr gemacht. Zur Vervollständigung der Nachrichten über den Sturm, erwähne ich noch, daß nach einem Briefe, welchen Capt. Dicey, Master Attendant zu *Calcutta*, mir mitzuthellen die Güte hatte, der Wirbelsturm in *Hensadah*, 17° 40' N. B. und 95° 15' O. L. am Vormittag des 10. April bedeutenden Schaden anrichtete, als der Mittelpunkt zwischen diesem Orte und *Rangoon* sich befand. Die Zerstörung, welche er in *Rangoon* verursachte, war ebenfalls sehr groß, wie ich aus mündlichen Berichten erfuhr; allein man muß doch annehmen, daß die Gewalt des Sturmes sehr abgenommen hatte, nachdem er einmal so weit landeinwärts gekommen war. Diefes geht auch aus den geringen atmosphärischen Störungen hervor, welche wir in *Amherst* und *Maulmain* beobachteten.

Auch in *Bassein* sollen die Verheerungen groß gewesen seyn. Am schlimmsten aber wüthete der Sturm zu *Port Dalhousie*, wo zwei Schiffe verloren gingen. Ein anderes Schiff die Brig *Dido*, von *Rangoon* nach *Penang*, ging auf der offenen See zu Grunde, nach Zeitungsnachrichten, und nur ein Mann konnte sich retten.

Es ist von Interesse, die Gränzen der Gegend auszumitteln, in welcher der Sturm tobte, und die Winde zu kennen, welche vor und nach dem Sturme herrschten. Die Fläche, auf welcher die Windungen des Sturmes gefühlt wurden, fiel zwischen den 11° und 19° N. B. und zwischen 92° und 98° O. L. Es ist wahrscheinlich, daß sich der Sturm am 8. und 9. noch etwas westlich von den Andaman-Inseln erstreckte; allein da keine Beobachtungen vorliegen, so will ich nicht über den 92° hinausgehen.

Zwischen diesen Gränzen herrschte vor dem Beginn des



Sturmes der *Polarstrom*, wie aus den Beobachtungen der *Semiramis* zu *Port Blair* und der *Mutlah* und aus denen der *Alma* und des *Coromandel* am 8. hervorgeht. (*Amherst* und *Rangoon*, siehe Anhang). Am 7. und 8. trat ein südöstlicher Windstrom in dem südwestlichen Theil dieser Gegend ein, zwischen  $93^{\circ}$  und  $95^{\circ}$  O. L., (*Semiramis* und *Mutlah* am 7.), während zu derselben Zeit und am 8. in der östlichen Hälfte noch der Polarstrom herrschte. (*Coromandel*, *Alma* und *Semiramis* am 8.). Das Auftreten dieses südlichen Stromes scheint die atmosphärische Störung eingeleitet zu haben, allein die Wirbeldrehung wurde nicht vor dem 9. und 10. beobachtet, an welchen Tagen der Wirbelsturm vollkommen ausgebildet seine Bahn von SW nach NO beschrieb. Nach dem Log der *Mutlah* ist es wahrscheinlich, daß die erste Entstehung des Wirbels im Laufe des 8. April etwas westlich von den Andaman-Inseln gesucht werden muß.

Unmittelbar nach dem Vorbeiziehen des Sturmes waren die Windrichtungen in der bezeichneten Gegend westliche, um etwas später dem Polarstrom wieder Platz zu machen. Im Südwesten des Sturmbezirkes ( $6^{\circ}$  bis  $10^{\circ}$  N. B.  $88^{\circ}$  bis  $90^{\circ}$  O. L., Schiff *Edward*) herrschten am 8. und 9. westliche Windrichtungen. Im Norden der Gegend herrschte zur Zeit des Sturmes sowohl, als vorher und nachher der südwestliche Seewind, welcher an jenen Küstenstrichen gewöhnlich zu dieser Jahreszeit vorwaltet. (*Dalhousie*, von *Calcutta* bis  $16^{\circ} 51'$  N. B. und  $92^{\circ} 16'$  O. L., vom 7 bis 11. April; *Cape of Good Hope* am Morgen des 9.)

Schließlich möchte noch als bemerkenswerth hervorzuheben seyn, daß der südöstliche Luftstrom, welchen die *Semiramis* am 7. antraf, in der einen Hälfte reiner Südost war, und in der anderen (von Abend bis Mitternacht am 7.) Ostsüdost, worauf Windstille eintrat, bis das Schiff nach Kurzem in den nördlichen Strom kam, der zu derselben Zeit und in derselben geographischen Länge den *Coromandel* näher an der Küste antraf. Beide Ströme führten regnerisches Wetter mit sich.

Der südöstliche Strom hatte einen etwas niedrigeren Barometerstand als der nördliche

### Anhang.

Die Barometerstände sind in englischen Zollen und nicht corrigirt für Temperatur. Die Thermometerstände sind in Graden des hunderttheiligen Thermometers. Die geographischen Längen beziehen sich auf Greenwich.

Auszug aus dem Logbuch der H. E. India Company's Dampffregatte *Semiramis*, Capt. Campbell und Barometerbeobachtungen aus meinem Tagebuche.

6. April. Zu *Port Blair*. Himmel bedeckt, Wind OSO. Abends Windstille.

7. April. Um 6 Uhr Morgens *Port Blair* verlassen. Während der Nacht viel Regen mit Blitz und Donner. Wind ONO am Morgen, drehte sich am Vormittag nach SO und blieb so bis zum Abend, dann OSO. Stärke 4 bis 5, viel Regen mit Windstößen den ganzen Tag über. Die Luken des Schiffs waren seit 9 Uhr Morgens geschlossen, das Schiff rollte.

8. April. Um Mitternacht legte sich der Wind und kam dann von NO. Im Laufe des Morgens drehte er sich bis westlich von Nord, und kehrte am Abend nach NO zurück. Stärke 2 bis 4, Regen und bedeckter Himmel den ganzen Tag mit Blitzen.

Geogr. Breite um Mittag am 8. April 14° 30' N.

Geogr. Länge um Mittag am 8. April 96° 10' O.

9. April. Während der Nacht bis 7 Uhr Morgens Wind NO, dann mehr östlich, und um Mittag SO. Stärke 3 bis 4. Um Mittag nahmen wir den Lootsen am Bord, in Sicht von *Amherst*, wo wir um 2 Uhr Nachmittags ankerten. Regen mit Unterbrechungen den ganzen Tag.

Geogr. Breite um Mittag am 9. April 16° 4' N.

Geogr. Länge um Mittag am 9. April 97° 35' O.

10. April. Während der Nacht wurde Wetterleuchten um den ganzen Horizont beobachtet, am meisten in SO und S. Nach Mitternacht drehte sich der Wind von SO nach S, wo er mit wachsender Stärke (8 bis 9) bis gegen Mittag blieb. Er wurde dann schwächer und drehte sich allmählich am Nachmittag bis SW. Amherst um Mittag verlassen, und um 2 Uhr Nachmittags in Maulmain vor Anker. Regen mit Unterbrechungen während des ganzen Tages.
11. April. Von Maulmain, Wind SW und Windstillen. Wolken von NW.

Wolken von NW.

10. April	11. April	12. April	13. April	14. April	15. April	16. April	17. April	18. April	19. April	20. April	21. April	22. April	23. April	24. April	25. April	26. April	27. April	28. April	29. April	30. April	1. Mai	2. Mai	3. Mai	4. Mai	5. Mai	6. Mai	7. Mai	8. Mai	9. Mai	10. Mai	11. Mai	12. Mai	13. Mai	14. Mai	15. Mai	16. Mai	17. Mai	18. Mai	19. Mai	20. Mai	21. Mai	22. Mai	23. Mai	24. Mai	25. Mai	26. Mai	27. Mai	28. Mai	29. Mai	30. Mai	31. Mai	1. Juni	2. Juni	3. Juni	4. Juni	5. Juni	6. Juni	7. Juni	8. Juni	9. Juni	10. Juni	11. Juni	12. Juni	13. Juni	14. Juni	15. Juni	16. Juni	17. Juni	18. Juni	19. Juni	20. Juni	21. Juni	22. Juni	23. Juni	24. Juni	25. Juni	26. Juni	27. Juni	28. Juni	29. Juni	30. Juni	1. Juli	2. Juli	3. Juli	4. Juli	5. Juli	6. Juli	7. Juli	8. Juli	9. Juli	10. Juli	11. Juli	12. Juli	13. Juli	14. Juli	15. Juli	16. Juli	17. Juli	18. Juli	19. Juli	20. Juli	21. Juli	22. Juli	23. Juli	24. Juli	25. Juli	26. Juli	27. Juli	28. Juli	29. Juli	30. Juli	31. Juli	1. August	2. August	3. August	4. August	5. August	6. August	7. August	8. August	9. August	10. August	11. August	12. August	13. August	14. August	15. August	16. August	17. August	18. August	19. August	20. August	21. August	22. August	23. August	24. August	25. August	26. August	27. August	28. August	29. August	30. August	31. August	1. September	2. September	3. September	4. September	5. September	6. September	7. September	8. September	9. September	10. September	11. September	12. September	13. September	14. September	15. September	16. September	17. September	18. September	19. September	20. September	21. September	22. September	23. September	24. September	25. September	26. September	27. September	28. September	29. September	30. September	1. Oktober	2. Oktober	3. Oktober	4. Oktober	5. Oktober	6. Oktober	7. Oktober	8. Oktober	9. Oktober	10. Oktober	11. Oktober	12. Oktober	13. Oktober	14. Oktober	15. Oktober	16. Oktober	17. Oktober	18. Oktober	19. Oktober	20. Oktober	21. Oktober	22. Oktober	23. Oktober	24. Oktober	25. Oktober	26. Oktober	27. Oktober	28. Oktober	29. Oktober	30. Oktober	31. Oktober	1. November	2. November	3. November	4. November	5. November	6. November	7. November	8. November	9. November	10. November	11. November	12. November	13. November	14. November	15. November	16. November	17. November	18. November	19. November	20. November	21. November	22. November	23. November	24. November	25. November	26. November	27. November	28. November	29. November	30. November	1. Dezember	2. Dezember	3. Dezember	4. Dezember	5. Dezember	6. Dezember	7. Dezember	8. Dezember	9. Dezember	10. Dezember	11. Dezember	12. Dezember	13. Dezember	14. Dezember	15. Dezember	16. Dezember	17. Dezember	18. Dezember	19. Dezember	20. Dezember	21. Dezember	22. Dezember	23. Dezember	24. Dezember	25. Dezember	26. Dezember	27. Dezember	28. Dezember	29. Dezember	30. Dezember	31. Dezember																																																																																																																																																																																																						
10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

## Barometerbeobachtungen.

## Temperatur des Quecknibers.

Sunde	6. April	7. April	8. April	9. April	10. April	6. April	7. April	8. April	9. April	10. April
6½	29,965	29,910	29,935	29,975	29,860	28,8	29,4	28,7	26,9	25,5
7	(29,997)	29,935	(29,977)	(30,014)	29,900		28,6			25,8
8	30,030	29,970	30,005	30,040	29,870	29,4	28,3	27,0	27,1	26,9
10	30,015	(29,977)	(29,975)	29,980	29,850	29,8			27,2	27,2
12 Mitt.	29,975	(29,983)	29,945	29,940	29,830	30,1		27,3	27,5	29,1
2	29,945	29,850	29,940	29,925	29,805	30,1	27,7	27,3	27,5	25,8
4	29,925	29,850	29,940	29,920	29,815	30,1	27,7	27,7	27,2	26,1
6	29,940	29,910	29,960	29,950	29,880	29,8	27,7	27,6	26,9	26,1
8										

Anmerkung. Der Barometerstand am 9. April um 9 Uhr Morgens war 30,040; der Stand um 8 Uhr (30,014) wurde durch Interpolation bestimmt, wie auch die übrigen eingeklammerten Barometerstände. Die Beobachtung am 7. unter 6 Uhr wurde um 6 Uhr 25 Minuten gemacht. Am 10. um 11 Uhr stand das Barometer 29,875, also höher wie um 10 Uhr, was sehr ungewöhnlich ist.

Auszug aus dem Log der Brig Mutlah, Lieutenant Sweney,  
Indian Navy.

7. April. Vor Anker gegenüber der *North-Button-Insel*, *Diligent Straits*, (Mittel Andaman). Himmel bedeckt, mit leichten Regenschauern. Der Wind drehte sich von ONO am Morgen nach 10 Uhr nach SO, mit wachsender Stärke nach dem Uebergang von 2 bis 7 und 9. Stürmisch am Abend.
8. April. Der Sturm nimmt zu. Der Ankerplatz wurde verlassen, um die offene See zu gewinnen. Die Brig lief vor dem Sturm, mit Steuerung nach NO. Wind SSO den ganzen Tag, Stärke 5 bis 8.
9. April. Um Mitternacht schwere Windstöße, der Regen giefst in Strömen; Cours NO. Der Wind drehte sich nach S. Am Morgen des 9. Cours O und bei N, um die *Cocos-Inseln* und *Preparis* zu vermeiden, und aus dem Sturm hinaus zu steuern. Wind S.
- 8 Uhr Morgens. Der Wind wächst, es stürmt fürchterlich; Ströme von Regen und hochgehende See. Das Schiff arbeitet und stöhnt.
- Mittag. Das Wetter mäfsigt sich etwas; Wind S. Schiff steht ONO.
10. April. Um Mitternacht hochgehende See, Sturm, schwere Windstöße. Es läßt nach bei Tagesanbruch, indem sich der Wind nach SSW dreht, und am Nachmittag nach SW mit geringerer Stärke. Windstärke am Morgen 7 bis 8 und 9, um 4 Uhr Nachmittags 3. Steuerung nach dem Fluß von *Maulmain*. Um 1½ Uhr ergab die Sondirung 16 Faden, Sand. Um 10½ Uhr Nachts vor Anker in 15 Faden, mit Insel in Sicht.

Breite um Mittag des 10. 15° N.

Länge " " " " 96° 34' O.

11. April. Unter Segel für die Insel *Caligouk*, drei bis vier Meilen östlich. Wind westlich, es klärt sich auf. Am Mittag war die Pagode vom *Amherst* in Sicht.

*Bemerkung.* Der Sturm wüthete am stärksten am Morgen des 9. April.

**Aneroid- Barometer und Temperatur des Barometers.**

Stunde.	7. April		8. April		9. April		10. April		11. April	
	Bar.	Temp.	Bar.	Temp.	Bar.	Temp.	Bar.	Temp.	Bar.	Temp.
4 Uhr Morg.	30,00	29,1	29,90	28,4	—	—	—	—	29,88	26,9
10 „ „	30,02	28,6	29,94	28,8	—	—	29,93	27,7	30,00	27,2
4 Uhr Nachm.	29,93	28,0	29,87	28,7	29,79	27,6	29,89	28,0	29,94	28,1
10 „ „	29,98	27,5	29,90	28,8	—	—	29,94	28,3	30,02	28,8

Am Morgen des 9. April konnte keine Beobachtung gemacht werden.

**Auszug aus dem Log des Postdampfers Cape of Good Hope,  
Capt. Robertson.**

9. April. Der Küste entlang von *Akyab* nach *Rangoon*. Wind am Morgen des 9. April SW.

*Mittag.* Wind O oder OSO mit drohendem Aussehen des Himmels. Sympiesometer 29,95.

2 Uhr *Nachmittags.* Gegenüber der Insel *Cheduba*, Wind O. Sympiesometer 29,90.

8 Uhr *Abends.* Wind NO. Sturm. Sympiesometer im Fallen 29,70.

*Mitternacht.* Etwa 40 Meilen NW. von *Cap Negrais*, Wind N. Sympiesometer 29,49. Heftiger Sturm, Blitz und Donner, Windstöße und Regen. Gegenstände auf Deck wurden weggespült.

10. April. 8. Uhr *Morgens.* Etwa 50 Meilen West von *Cap Negrais*, der Wind hat sich allmählich nach NW. gedreht. Sympiesometer im Steigen.

*Mittag.* Passirte *Negra's Channel*, Wind NW.  
läßt nach.

*Bemerkungen.* Der Sturm war am stärksten nach Mitternacht am 9. und hörte auf am Nachmittag des 10., indem sich der Wind nach WNW. drehte und dann im Westen und Nordwesten blieb. Am 11. schönes Wetter, Ankunft in *Rangoon* in der Nacht des 11. Zu *Port Dalhousie* hatte der Sturm am ärgsten gehaust. Zwei Schiffe gingen dort am 9. verloren. Auch in *Bassein* richtete der Sturm eine große Zerstörung an.

Ich verdanke diese Angaben der mündlichen Mittheilung des Capitain Robertson.

Auszug aus dem Log des Schiffes *Alma*, von *Amherst* nach *Port Blair*.  
Capitain Ritchie.

8. April. Zu *Amherst*. Starke Brise von NW., bis gegen Mitternacht, wo der Wind nordöstlich wurde.

9. April. Verließ *Amherst* um 9 Uhr Morgens. Wind NO, bis gegen Abend. Um 9 Uhr Abends plötzlicher Windstofs von SO, der das Haupttopsegel wegrifs. Der Wind liefs wieder nach.

*Mitternacht.* Furchtbarer Sturm von S. mit Blitz und Donner, der bis um Mittag am folgenden Tage dauerte.

10. April. Um Mittag liefs der Sturm nach mit SW. Der Cours des Schiffes war von Mitternacht bis Mittag ungewifs, NW. oder W. Das Schiff trieb, bis es nur noch 8 Faden in schlammigem Wasser hatte.

11. April. Der Sturm legte sich, indem sich der Wind nach West drehte; leicht bewegte Luft um Mittag.

Breite am 11. um Mittag 15° 5' N.

Länge " " " " " 96 7 O.

12. April. Leichte westliche Luftströmung, schönes Wet-

ter, bis zu Ankunft in *Port Blair*, am 19. Ich verdanke diese Angaben der mündlichen Mittheilung des Capt. Ritchie. Den Weg der *Alma* wie er auf der Karte angegeben ist, hatte Capt. Campbell die Güte, mit besonderer Berücksichtigung der Drift und der localen Strömungen für mich zu bestimmen. Es ist möglich, daß der Ort der *Alma* um Mitternacht am 9. etwas zu weit östlich angegeben ist, allein das würde für die Bestimmung des Mittelpunktes keinen Unterschied machen.

Auszug aus dem Log des Dampfschiff der E. I. Company, Coromandel, Lieutenant Stradling, Indian Navy,

8. April. Verliefs *Rangoon*. Wind N., Regen.

4 Uhr Nachmittags. Verliefs *Rangoon Bar*.  
Düster und Regen, Wind NO. 3.

Mitternacht. Wind N., Regen.

9. April. 9 Uhr Morgens. Heftige Windstöße, wirre See  
Wind NO. bis N. Barometer 29,94, Thermometer 27°, 2 C.

11 Uhr Morgens. Das Schiff traf zuerst auf den Sturm mit westlicher Steuerung. Wind SO. 6 Schwere und wirre See. Barometer 29,96. Regen und drohendes Aussehen.

1 Uhr Nachmittags. Hochgehende See von Süden, rollende Wogen; ein Boot wurde weggerissen. Der Wind dimmt zu, OSO, Barometer 29,59, Thermometer 28°. Steuerung W. bei N. und WNW.

4 Uhr Nachmittags. Wind NNO. mit rasch steigender Gewalt. Furchtbarer Sturm, Windstöße mit schwerem Regen, Blitz und Donner, Barometer fällt rasch. Das Schiff wird passiv mit dem Vordertheil in östliche Richtung gestellt. (*hove to*.) Segel fortgerissen.

7 Uhr Abends. Wind NNW.; es stürmt



fürchterlich. Schwall von allen Seiten. Windstöße und Regen. Barometer 29,20. Verlor Klüverbaum (*jib boom*) und 24 pfünder Kanone.

10 Uhr Abends. Der Wind zieht sich nach Westen. Sturzseen brechen vorn und hinten über das Schiff. Barometer 29,49.

Mitternacht. Segel verloren, sie wurden eingereißt fortgerissen. Barometer steigt, es mäfsigt sich ein wenig.

10. April. 4 Uhr Morgens. Steuerung südwestlich. Schwere Sturzseen von SO. Das Schiff rollt stark, Wind NW. bis W. Ein Schiff unter östlicher Steuerung wurde gesehen. Veränderliche Winde aus Westen den ganzen Tag über.

*Bemerkungen.* Der Sturm war am stärksten um 4 Uhr Nachmittags am 9., als der Wind plötzlich mit verstärkter Gewalt aus Norden einsetzte. Das Barometer fiel rasch bis 4, und stieg von da an wieder; der Sturm liefs nach um 2 Uhr Morgens am 10. Wirre See den ganzen Vormittag.

Capitain Campbell hatte die Güte mir diesen Auszug zu verschaffen, und auch den Weg des *Coromandel* aufzuzeichnen.

Auszug aus dem Log des Dampfschiffes der E. I. Company *Dalhousie* von Calcutta nach Port Blair, Lieutenant Hellard, I. N.

7. April. Fluß *Hooghly* vor *Calcutta*; schönes Wetter, Wind veränderlich. Barometer um 9 Uhr Morgens 29,90, Temp. 28°,3.
8. April. Fluß *Hooghly* vor *Calcutta*. Wind westlich und nordwestlich. Wetter schön. Barometer um 9 Uhr Morgens 29,96, Temperatur 27°,7.
9. April. Auf dem Wege stromabwärts. Wind westlich 2 bis 4. Barometer 30,00, Temperatur 28°,3.

10. April. Um 1½ Uhr Nachmittags verließ der Lootse das Schiff. Wind zwischen W. und S. 4. Barometer um 9 Uhr Morgens 29,97, Temp. 29°, 4. Mittag am 10. Breite 18° 51' N. Länge 89°, 59' O.
11. April. Wind SSW. 3 bis 4; schönes Wetter. Barometer um 9 Uhr Morgens 29,96, Temp. 28°, 3. Mittag am 11. Breite 16° 52' N. Länge 92° 16' O.
12. April. Windstille. Breite 14° 36' N. Länge 93° 41' O.

Auszug aus dem Log. des Schiffes Edward, von Kurrachee nach Port Blair.

7. April. Mittag. Breite 7° 13' N. Länge 88° 31' O. Wind nördlich und veränderlich, mit Windstillen.
8. April. Mittag. Breite 7° 34' N. Länge 89° 1' O. Wind SW, feste Brise und schön.
9. April. Mittag. Breite 8° 28' N. Länge 90° 52' O. Wind SW. und WSW., frische Brise und wolkig.
10. April. Mittag. Breite 10° 23' N. Länge 92° 40' O. Die kleine Andaman-Insel, seit 8 Uhr Morgens in Sicht. Wind stätig NW. den ganzen Tag über. Schönes Wetter.

Barometerstand und Wind auf Chatham-Insel, Port Blair.  
Von Dr. Gammuck.

	7. April		8. April		9. April		10. April	
	Baro- meter	Wind	Baro- meter	Wind	Baro- meter	Wind	Baro- meter	Wind
Sonnenaufgang	29,82	O	29,77	S	29,73	SVV	29,86	VV
10 Uhr Morgens	29,82	NO	29,79	S	29,83	SW	29,88	VV
4 Uhr Nachmittags	29,82	NO	29,77	S	29,83	VV	29,92	W
Sonnenuntergang	29,80	ONO	29,77	SVV	29,85	NVV	29,92	NVV

Bemerkungen. Um Mitternacht vom 7. auf den 8. begann der Wind stürmisch zu werden. Die kleine Chatham-Insel ist ganz im Hafen eingeschlossen und ziemlich geschützt. Die geringeren Veränderungen der Winde waren daher schwer zu

beobachten. Auch die feineren Veränderungen des Barometerstandes sind nicht zu erkennen, was wohl der Ungeübtheit des Beobachters zuzuschreiben ist, da das Instrument ein gutes war. Der Barometerstand 29,73 bei Sonnenaufgang am 9. scheint zu niedrig angegeben, wahrscheinlich ein Ablesungsfehler.

## VII. Ueber die mechanische Energie der chemischen Wirkungen; von Dr. H. W. Schröder van der Kolk<sup>1)</sup>.

In einer Abhandlung über Dissociation geht H. Sainte-Claire-Deville von der Ansicht aus, alle chemischen Verbindungen seyen durch hinreichend gesteigerte Temperatur schliesslich in ihre Bestandtheile zerlegbar<sup>2)</sup>. Die getrennten Molecüle sollen nun die Fähigkeit haben sich bei einer niederen Temperatur von selbst, d. h. bei einfacher Abkühlung, entweder zu verbinden oder getrennt zu bleiben. Man kann also die Verbindungen von diesem Standpunkte aus in zwei Gruppen theilen: erstere umfasst die, welche nach Zersetzung durch Wärme bei eintretender Abkühlung sich von selbst wieder verbinden, und letztere die, bei welchen dies nicht stattfindet.

Diese Eigenschaft scheint mir mit der folgenden in Zusammenhang zu stehen. Aus den Versuchen von Favre

1) Die Abhandlung war schon geschrieben, als ich in der jüngst erschienenen Abhandlung von Clausius (Pogg. Ann. Bd. 121, S. 1) die nämlichen Gedanken wiederfand, wo er sagt, daß im Satze der Verwandlungen, sich eine allgemein in der Natur obwaltende Tendenz zu Veränderungen in einem bestimmten Sinne ausspreche, die sich auch auf die Zustandsänderungen der Körper ausdehnen lasse.

2) Fortschritte der Physik. 1860, S. 379.

und Silbermann ist bekannt, daß bei vielen chemischen Verbindungen Wärme erzeugt wird, bei einigen aber Absorption von Wärme stattfindet, und man kann demzufolge auch von diesem Standpunkte aus die chemischen Verbindungen in zwei Reihen gruppieren. Der Zusammenhang beider Eigenschaften erhellt aus nachfolgender Betrachtung.

Wenn wir einen Körper erst in einem bestimmten Zustande z. B. bei  $0^{\circ}$  uns denken, und ihn dann erwärmen, wird er bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Quantität Wärme aufgenommen haben. Diese Wärme ist theils zur Temperatur-Erhöhung, theils zu molecularen Veränderungen (sogenannter innerer Arbeit), theils zu äußerer Arbeit angewandt. Diese ganze Wärmemenge steigt fortwährend mit der Temperatur. Zur Temperaturerhöhung sowohl als zur Veränderung der Aggregationszustände, vom festen zum flüssigen und von diesem zum luftförmigen, wird immer Wärme aufgenommen. Von dieser Quantität muß dann die in äußere Arbeit umgesetzte Wärme abgezogen werden, um die nach dem Prozesse im Körper befindliche Wärme zu finden. Diese Quantität ist von Thomson <sup>1)</sup> die mechanische Energie des Körpers in diesem Zustande genannt worden. Sie giebt bei unserer Voraussetzung nicht die absolute Menge an Energie, sondern wie viel mehr Energie im Körper angehäuft ist als bei einem bestimmten Zustande bei  $0^{\circ}$ . Kirchhoff <sup>2)</sup> nannte den Einfluss, welchen der Körper während dieses Processes auf die äußere Umgebung ausübt, die Wirkungsfunction des Körpers bei dieser Veränderung. Diese ist also der mit entgegengesetztem Zeichen genommenen Thomson'schen Energie völlig gleich.

Demzufolge hat jeder Körper in einem bestimmten Zustande eine bestimmte Quantität Energie. Denken wir uns jetzt zwei Körper, die sich mit einander vereinigen, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff vermittelt des elektrischen Funkens. Vor der Verbindung befindet sich in jedem eine

1) *Phil. Mag. Ser. 4, Vol. 9, p. 523.*

2) *Pogg. Ann. Bd. 103 S. 177.*

bestimmte Quantität Energie, bei der Verbindung wird Wärme erzeugt, und wenn wir jetzt den gebildeten Wasserdampf zu der Temperatur vor der Verbindung abkühlen, ist die Quantität Energie, welche sich im Wasserdampfe weniger befindet als in den Componenten, genau gleich der abgeführten Wärmemenge. Hier ist vorausgesetzt worden, daß die Verbindung von H und O in einem geschlossenen Raume, also ohne Entwicklung äußerer Arbeit, stattfand. Sonst hätte man diese noch in Rechnung bringen müssen.

Wird Wasserdampf bei der nämlichen Temperatur zersetzt, so muß ebenso viel Energie herangeführt werden, als bei der Verbindung frei wurde.

Es können demzufolge zwei Fälle eintreten: entweder hat der Körper mehr Energie als seine Componenten, oder das Entgegengesetzte findet statt.

Im ersten Falle wird Wärme erzeugt bei der Zerlegung des Körpers, im zweiten Falle absorbiert.

Es wird also Wärme frei, wenn wir eine Verbindung der ersten Gattung bis eintretender Zerlegung erhitzen. Die Componenten werden sich dann bei nachfolgender Abkühlung nicht mehr von selbst mit einander vereinigen, denn die in ihnen vorrätige Energie reicht nicht hin zur Bildung des zusammengesetzten Körpers bei der nämlichen Temperatur. Dies würde nur in zwei Fällen stattfinden können: entweder müßte der Körper von der äußeren Umgebung, welche aber nie eine höhere, sondern höchstens die gleiche Temperatur hat, Wärme aufnehmen, oder der gebildete Körper müßte sich plötzlich erkalten. So viel mir bekannt, ist eine dergleiche Abkühlung bis jetzt nicht vorgekommen.

Das oben entwickelte Gesetz läßt sich also aussprechen: Körper, welche bei Zerlegung durch Erhitzung Wärme entwickeln, bilden sich nicht wieder bei nachfolgender Abkühlung.

Hieraus folgt unmittelbar der Zusammenhang oben genannter Eigenschaften.

Prüfen wir dies Gesetz mittelst der Favre- und Silbermann'schen Resultate <sup>1)</sup>:

1. Stickstoffoxydul entwickelt Wärme bei der Zersetzung. Es befindet sich also in N und O, wenn sie getrennt sind, nicht so viel Energie als in der Verbindung. In der That vereinigen sie sich nicht bei nachfolgender Abkühlung.

Dieser Schluss wird nicht beeinträchtigt durch die Erklärung von Favre und Silbermann, daß hier Ozon im Spiele sey.

2. Wasserstoffsuperoxyd entwickelt Wärme bei der Zersetzung, und es befindet sich also wieder in  $\text{HO}_2$  mehr Energie als in HO und O, wenn sie getrennt sind. Bei Abkühlung bildet es sich nicht wieder.

3. Silberoxyd scheint gleichfalls bei der Zersetzung Wärme abzugeben; auch wird es bei der Abkühlung nicht wieder gebildet.

4. Nach Favre <sup>2)</sup> entwickeln  $\text{ClO}_3$  und  $\text{ClO}_2$  gleichfalls Wärme bei der Zersetzung; durch Wärme werden sie zerlegt und bilden sich nicht wieder bei Abkühlung.

Aus obgenannter Abhandlung von Deville lassen sich noch als Beispiele anführen: Chlor-, Iod- und Schwefelstickstoff, welche bei Erhitzung sich plötzlich unter Wärmeentwicklung zersetzen, bei nachfolgender Abkühlung sich aber nicht wieder bilden. Obgenannter Satz behält seine Gültigkeit, wo ein di- oder polymorpher Körper seinen Zustand verändert.

1. Arragonit geht bei Erwärmung unter Wärmeentwicklung in Kalkspath über; es befindet sich also mehr Energie im Arragonit, und bei Abkühlung findet der umgekehrte Process nicht statt.

1) *Ann. de chim. et de phys.* T. 36, p. 1.

2) Favre, *Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris. Mallet-Bachelier* 1863. Favre bemerkt hier schon, p. 52, daß obgenannte Verbindungen sich nach der Zersetzung nicht von selbst bilden. Dieser Satz wird hier jedoch nur aus den beobachteten Erscheinungen abgeleitet und keineswegs als Folge einer allgemeinen Theorie dargestellt.

2. Die geschmolzenen Schwefelkrystalle (System V.) verwandeln sich bei Abkühlung in natürliche (System IV) unter Wärmeentwicklung. Im ersten Zustande ist also wieder mehr Energie vorhanden, weshalb die umgekehrte Veränderung bei Abkühlung nicht stattfindet.

3. Plastischer Schwefel (*soufre mou*) entwickelt gleichfalls Wärme bei Veränderung in gewöhnlichen Schwefel und hat also mehr Energie. Gewöhnlicher Schwefel kann deshalb nicht von selbst in plastischen sich umsetzen, aber das umgekehrte findet statt.

4. Deville<sup>1)</sup> spricht von einer dritten Modification von Schwefel, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Diese setzt sich bei Erwärmung in gewöhnlichen Schwefel um, und aus den Versuchen von Fordos und Gelis (S. 108) folgt, daß er hierbei Wärme aufnimmt und also das entgegengesetzte Verhalten von plastischem Schwefel zeigt. Diese unlösliche Modification hat demzufolge weniger Energie als die gewöhnliche und scheint auch nicht von selbst in gewöhnliche sich umzusetzen. Deville erhielt (S. 100) bei gewöhnlicher Temperatur einige Stücke während sechs Jahre unverändert.

Hierin liegt die Erklärung folgender Beobachtung von Favre (*Theses* p. 43). Er findet, daß bei der Bildung von Schwefelsäure aus gewöhnlichem Schwefel und bei weiterer Oxydation mittelst Chlor 67212 Wärme-Einheiten per Aequivalent (das Aeq. von H gleich ein Grm. gesetzt) entwickelt werden, während bei directer Oxydation durch ClO diese Wärmemenge nur 64110 beträgt. Im letzten Falle wurde aber die weniger Energie enthaltende unlösliche Modification angewandt, und da die Componenten hier also weniger Energie hatten, und die gebildete Schwefelsäure dieselbe ist, ist die Differenz in Energie, d. h. die entwickelte Wärme, im letzten Falle geringer.

5. In der nämlichen Abhandlung (p. 25) wird angegeben, daß bei der Veränderung von porcellanartiger Arsenigsäure in die glasartige Modification 1331 Wärme-Ein-

1) *Ann. de chim. et de phys.* T. 47, p. 94.

heiten per Aeq. absorbirt werden. Es befindet sich also mehr Energie in der letzten als in der ersten Modification. Wirklich verändert auch die glasartige Arsenigsäure sich von selbst in die porcellanartige, aber die entgegengesetzte Veränderung findet nur unter Erwärmung statt.

6. Rother Phosphor hat mehr Energie als gewöhnlicher; die Veränderung tritt jedoch nicht von selbst ein. Diefs widerspricht dem Satze keineswegs, da dieser nicht aussagt, daß die Veränderung immer eintreten soll, sondern nur, daß, wenn dieser von selbst stattfindet, der Körper sich in einen Zustand von weniger Energie umsetzt.

7. Auch das Ozon kann man als Beispiel anführen. Dieses hat mehr Energie als gewöhnlicher Sauerstoff, und setzt sich bei Erhitzung darin um, wobei zweifelsohne sich Wärme entwickelt. Bei nachfolgender Abkühlung bildet sich das Ozon aber nicht wieder.

Diesem zufolge läßt sich der Satz allgemeiner aufstellen:

Wenn Körper bei Erhitzung unter Wärmeentwicklung in einen anderen Zustand übergehen, tritt der vorige Zustand bei nachfolgender Abkühlung nicht wieder ein.

Die mitgetheilten Beispiele mögen zur Erläuterung des Satzes hinreichen. Möglicherweise werden sich Ausnahmen vorfinden, die dann aber zu den zwei obengenannten Fällen zurückzubringen seyn müssen. Die chemische Affinität zwischen den Moleculen kommt selbstverständlich mit in Betracht, und diese läßt sich so stark denken, daß sie die für die Verbindung geforderte Energie der äußeren Umgebung entzieht. Etwas ähnliches findet sich bei den Kältemischungen, wo die starken molecularen Kräfte die Abkühlung als secundäre Erscheinung zur Folge haben; bei einfachen Verbindungen unter Abkühlung scheint diefs aber nicht beobachtet zu seyn.

Der umgekehrte Satz ist folgender:

Wenn bei Zerlegung mittelst Erhitzung Wärme absorbirt wird, wird bei nachfolgender Abkühlung die entgegengesetzte Wirkung stattfinden.

Dieser Satz läßt sich nicht theoretisch begründen, und



kann also nicht als bewiesen betrachtet werden. Oft wird er aber bestätigt, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen.

Kohlensaurer Kalk absorbirt nach Favre und Silbermann Wärme bei Zerlegung unter Erhitzung und hat also nicht so viel Energie als die Componenten zusammen. Wirklich vereinigen  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  sich wieder bei Abkühlung.

Es ist bemerkenswerth, dafs der mehr Energie besitzende Arragonit bei dieser Zerlegung fast keine Wärme absorbirt.

Dasselbe findet statt beim Löschen von Kalk. Es wird viel Wärme entwickelt und demzufolge hat  $\text{CaO.HO}$  viel weniger Energie als die Componenten. Bei Erhitzung zerlegt er sich, und bildet sich von selbst wieder bei Abkühlung.

Bei der Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{HO}$  wird Wärme entwickelt, und es haben die Verbindungen demgemäfs nicht so viel Energie als die Componenten. Von selbst verbinden diese sich nur bei einer hohen Temperatur und wenn sie also nach Deville unter einfacher Erhitzung zerlegt werden können, mufs diefs bei einer noch höheren Temperatur geschehen. Bei Abkühlung zu erst genannter Temperatur würden sie sich dann dem Satz zufolge wieder verbinden. Bei einer niederen Temperatur findet jedoch keine Verbindung statt, wiewohl die Componenten viel mehr Energie haben als das Product. Diefs hängt mit der Wirkung der chemischen Affinität zusammen, die bei niederen Temperaturen zur Bildung des viel weniger Energie enthaltenden Körpers nicht hinreicht. Zur Entstehung einer Verbindung mufs im Allgemeinen zweien Bedingungen Genüge geleistet werden: 1) eine für die Verbindung hinreichende chemische Kraft oder Affinität, 2) die für die Verbindung nöthige Energie. Diefs steht in einer gewissen Analogie mit dem galvanischen Strom, wo ein Spannungsunterschied gefordert wird und überdiefs die zur Bildung des Stromes erforderliche Energie, welche die chemischen Wirkungen der Zelle erzeugen. Eine Ursache allein ist in beiden Fällen unzureichend. Man kann hier

also von umkehrbaren und nicht umkehrbaren Processen sprechen. Ändert sich ein Körper bei Erhitzung unter Wärmeentwicklung, so kommt er in einen neuen Zustand von weniger Energie, und kann also unmöglich von selbst in den vorgehenden, wo er mehr Energie hatte, zurückkehren. Diefs ist ein nicht umkehrbarer Process. Wird dagegen Wärme absorbiert, so hat der gebildete Körper mehr Energie, und es kann also vorkommen, daß er bei Abkühlung von selbst in den vorhergehenden Zustand zurückgeht.

Der erste Fall wird häufiger vorkommen, da die zweite Bedingung hier immer aus sich selbst befriedigt ist. Deswegen scheint Wärmeentwicklung bei Verbindung die Regel und Absorption die Ausnahme.

Als Beispiele der umkehrbaren Processe lassen sich noch die Erscheinungen der latenten Wärme bei Schmelzung und Verdampfung erwähnen. Die Körper haben hier immer mehr Energie in dem neuen Zustande, und gehen auch von selbst bei nachfolgender Abkühlung in den früheren zurück.

Diefs ist dem bekannten Theorem der Wärmetheorie analog, demzufolge Wärme niemals ohne Arbeit von einer niederen zu einer höheren Temperatur heraufgeführt werden kann.

Viele schon längst bekannte Sätze lassen sich zugleich als Folgerungen dieser Betrachtungen hinschreiben z. B.: 1) die Verbindungswärme bleibt dieselbe, sey es daß die Verbindung sich plötzlich oder mit Zwischenstufen bildet, 2) die Verbindungswärme eines zusammengesetzten Körpers ist im Allgemeinen geringer als die seiner Componenten einzeln genommen.

Folgende Beispiele mögen die Anwendung der mechanischen Energie zur Erklärung der chemischen Wirkungen erläutern.

1. Bekanntlich kann ein elektrischer Funke auf zwei ganz verschiedene Weisen Verbindungen von Gasen hervorrufen.

Einige Mischungen, H und O, Cl und H, CO und O verbinden sich plötzlich in unbegrenzter Quantität mittelst eines einzelnen Funkens unter Wärmeentwicklung.

Andere, z. B. N und O verbinden sich nur allmählich auf dem Wege des Funkens. Wärmeentwicklung findet nicht statt, und die Gase hören auf sich zu verbinden sobald keine Funken mehr überspringen. Hierzu kann man noch die Bildung des Ozons mittelst des elektrischen Funkens fügen.

Im ersten Falle ist die Energie der Componenten größer als die der Verbindung. Es findet sich also eine hinreichende Menge Energie vorrätig, die Verbindung tritt aber nicht ein, da der ersten Bedingung, einer hinreichend starken Affinität, nicht Genüge geleistet ist. Ein elektrischer Funke vergrößert hier die Affinität; es folgt die Verbindung einiger Atome H und O, und die dadurch erzeugte Wärme verursacht die weitere Verbindung, da die chemische Affinität, wenigstens zwischen gewissen Gränzen, mit der Temperatur steigt.

Bei den andern Verbindungen, z. B. in Salpetersäure, haben die Componenten weniger Energie als der gebildete Körper. Ausser der möglichen Affinitätszunahme, hat der Funke hier überdies die erforderliche Energie zu liefern; es wird von jedem Funken nur eine bestimmte Arbeitsmenge geliefert und nie kann hier die ganze Masse mittelst eines einzigen Funkens zur Verbindung gebracht werden.

Nach Favre und Silbermann <sup>1)</sup> entwickelt ein Grm. H bei der Bildung von Ammoniak 7576 Wärme-Einheiten, und es befindet sich in den Componenten also mehr Energie. Eigenthümlich ist jedoch das Verhältniß des Ammoniaks zu den elektrischen Funken. Nach Buff <sup>2)</sup> wird  $\text{NH}_3$  von kräftigen Funken allmählich zerlegt; es wird aber auch angegeben, daß N und H sich mittelst des Funkens verbinden. Da jedoch der nämliche Funke unmöglich zwei völlig entgegengesetzte Wirkungen ausüben kann, muß

1) *Ann. de chim. et de phys.* T. 37.

2) *Fortschritte der Phys.* 1860 S. 501

nothwendig zwischen beiden Fällen ein Unterschied vorkommen, der späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt. Diefs erinnert an die bekannte Zerlegung von Wasserdampf mittelst Kupferdrahtspäne und die Bildung des Wassers wenn H über Kupferoxyde geleitet wird.

2. Einige sogenannte katalytische Wirkungen finden in dieser Theorie eine höhere Erklärung. Platin vereinigt H und O zu Wasser, aber keineswegs N und O zu NO. Diefs steht mit dem Vorhergehenden in Zusammenhang. Es versteht sich, dafs Platin nur auf die Affinität von Einflufs seyn kann, da es aber selbst keine Veränderung erleidet, kann es unmöglich Energie entwickeln. Nur die Bildung derjenigen Körper kann es veranlassen, wo die geforderte Energie schon in hinreichender Menge vorrätig ist, und nicht wo, wie bei der Bildung von NO, im gebildeten Körper mehr Energie als in den Componenten gefunden wird. Ebenso verändert das Platin Ozon in den weniger Energie enthaltenden Sauerstoff, ohne die entgegengesetzte Wirkung veranlassen zu können.

Hierdurch erklärt sich, wie der elektrische Funke und das Platin bei Knallgas die gleiche (Wasserbildung), und bei Ozon und Sauerstoff entgegengesetzte Wirkungen veranlassen, da der Funke Sauerstoff in Ozon und das Platin Ozon in Sauerstoff umsetzt.

Es wird angegeben, dafs Terpentinöl, ohne sich selbst zu verändern, beim Schütteln mit Sauerstoff, Ozonbildung veranlasse. Diefs würde also eine gewisse katalytische Wirkung seyn, und der angeführten Theorie widerstreiten. Es ist aber nicht schwer bei diesem Versuch eine Energiequelle zu finden. Beim Schütteln erwärmt sich das Oel zweifels-ohne, da die gethane äufsere Arbeit sich in Wärme umsetzt; es hat sich also nur etwas weniger zu erwärmen, als sonst der Fall seyn würde, um die für die sehr geringe Ozonmenge nöthige Energie zu liefern.

3. Deville bespricht in obengenannter Abhandlung <sup>1)</sup> einen Zwischenzustand zwischen der festen Verbindung und

1) Fortschritte 1860, S. 380.

der vollkommenen Zerlegung, und nennt diesen Dissociation. Es tritt dieser Zustand ein, wenn sich die Moleculé in einer bestimmten Entfernung von einander befinden. Der Umstand, daß geschmolzenes Platin, in Wasser geworfen, Bildung von Knallgas veranlaßt, bringt ihn zu dieser Betrachtung. Das Platin kann hier nur auf den gebildeten Wasserdampf einwirken. Regnault hat gezeigt, daß Wasserdampf bei ungefähr  $1000^{\circ}$  von geschmolzenem Silber, das den Sauerstoff absorbiert, zersetzt wird. Von der andern Seite reicht die bei der Verbrennung des Knallgases entwickelte Wärme zur Schmelzung des Platins hin, unter Entwicklung einer Temperatur, die vom Verfasser auf wenigstens  $2500^{\circ}$  gerechnet wird. Er wundert sich nun, daß die Vereinigung von H und O eine viel höhere Temperatur entwickelt, als die bei der Zersetzung vorkommende. Die Ursache sucht er in der Dissociation, in welchem Zustande der Wasserdampf bei  $1000^{\circ}$  sich befinden würde. Die Atome von Cl und A würden bei gewöhnlicher Temperatur schon im Dissociationszustande seyn.

Als Beispiele von Fällen, wo Zersetzung ohne Dissociation plötzlich unter Wärmeentwicklung stattfindet, nennt der Verfasser  $\text{Cl}_3\text{N}$ ,  $\text{I}_3\text{N}$  und  $\text{S}_3\text{N}$ . Schließlich vergleicht er die drei Zustände fester Verbindungen, von Dissociationen und Zersetzung mit den drei Aggregatzuständen.

Diese letzte Vergleichung scheint mir sehr mangelhaft. In der That hält es nicht schwer einzusehen, daß die Dissociation des Verfassers im Allgemeinen mit dem Zustande zusammenfällt, wo nur einer der obengenannten Bedingungen genügt ist. In Cl und H befindet sich eine hinreichende Energiemenge; es kommt hier nur auf eine Affinitätsverstärkung an, wozu das Tageslicht z. B. hinreicht. Dasselbe gilt von  $\text{Cl}_3\text{N}$ , etc., und auch im angeführten Falle der Wasserzersetzung liegt nichts Befremdendes.

Wasser hat weniger Energie als seine Componenten. Wenn also keine Verbindung eintritt, so liegt dies an der ersten Bedingung: Mangel an hinreichender Affinität. Stellen wir diese Affinität  $= 0$ , wenn bei hinreichender Energie

keine Verbindung erfolgt, so ist diese hier bei gewöhnlichen Temperaturen  $= 0$ , entsteht bei einer höheren um bei noch höherer wieder zu verschwinden, wenn nämlich der Wasserdampf bei hinreichender Erhitzung ohne Weiteres zersetzt wird. Bei  $1000^{\circ}$  wird er nicht von selbst zersetzt, in Berührung jedoch mit geschmolzenem Silber kann dieses erstens die für die Zerlegung erforderliche Energie liefern, und zweitens verschieden auf die Componenten des Wasserdampfes wirken, und schwächt demzufolge deren Affinität. Das Silber hat hier also eine doppelte Wirkung.

Träte die Zersetzung bei  $1000^{\circ}$  unter einfacher Zersetzung ein, so wäre dies zweifelsohne befremdend; dies ist aber nicht der Fall bei der Gegenwart von geschmolzenem Silber.

Die Entwicklung einer höheren Temperatur bei der Verbrennung ist eine ganz andere Sache. Es bildet sich hier ein Product von weniger Energie, es wird Energie als Wärme frei und erhitzt den gebildeten Wasserdampf. Aus den bekannten Werthen der Verbindungswärme von Wasser, den spec. Wärmen von H, O und Wasser läßt sich diese Temperatur berechnen, wofür man ungefähr  $6800^{\circ}$  findet <sup>1)</sup>. Hierbei ist aber angenommen, daß die Wärme sich nicht an die Umgebung mittheile. Eine so hohe Temperatur muß aber sogleich sinken; wenn wir sie bestimmen ist sie zweifelsohne schon viel geringer. Sie kann aber, nach Deville's Versuchen in einer geeigneten Einrichtung wenigstens  $2500^{\circ}$  betragen.

Das geschmolzene Platin kann nun erstens die nöthige Energie liefern, und zweitens wirkt das Metall bei dieser Temperatur vielleicht verschieden auf die Componenten des Wasserdampfes. Es wird sonst ein Problem der molecularen Kräfte.

Die angeführten Dissociations-Erscheinungen scheinen mir also sich ganz aus der Theorie der Energie erklären zu lassen, ohne Annahme irgend welcher Hypothese über die Entfernung der Molecüle.

1) *Leçons de la Société Chim. de Paris* 1861, p. 65.

4. Kirchhoff bespricht in seiner Abhandlung über die Wirkungsfunktion <sup>1)</sup> die Verbindungswärme, und zeigt, daß diese sich im Allgemeinen mit der Temperatur ändern muß. Diefs folgt auch unmittelbar aus diesen Betrachtungen. Verwandelt man Knallgas in Wasser bei verschiedenen Temperaturen z. B. bei 50 und 100° in einem geschlossenen Raume, also ohne Entwicklung äußerer Arbeit, so wird die Verbindungswärme nur dann dieselbe seyn können, wenn der Unterschied in Energie des Wassers und des Knallgases bei beiden Temperaturen von gleicher Größe ist. Diefs setzt wieder voraus, daß Knallgas und Wasserdampf bei gleicher Erwärmung die gleiche Wärmemenge aufnehmen, mit anderen Worten, daß die spezifische Wärme bei constantem Volumen für Knallgas und Wasserdampf dieselbe sey. Man kann diefs im Allgemeinen nicht annehmen.

Kirchhoff findet für diesen Unterschied in spec. Wärme bei Knallgas per Grad in zwei verschiedenen Hypothesen 0,0417 und 0,212 Wärme-Einheiten. Bei der Bildung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff findet man ebenso per Grad und Gramm Kohlensäure 0,0049.

Da die Veränderung der spec. Wärme mit der Temperatur nur bei wenigen Körpern bestimmt worden ist, ist diese Differenz in den meisten Fällen bisjetzt nicht genau anzugeben.

5. Im Allgemeinen hat man die Verbindungswärme als Maass der chemischen Affinität betrachtet; wenn aber auch die Versuche im Ganzen genommen bei stärkeren Verbindungen eine größere Verbindungswärme zeigen, so stellen sich doch viele und fremdartige Abweichungen heraus, die fortwährend diesen Satz als vollkommen bewiesen anzunehmen verhindern. So hat Phosphorsäure eine größere Verbindungswärme als Schwefelsäure, die die erstere aus ihren Verbindungen vertreibt. Kali ist eine stärkere Basis als Kalk, entwickelt jedoch weniger Wärme bei Vereinigung mit Salpetersäure als dieser. Silberoxyd neutralisirt die Eigen-

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 203



schaften der Säuren besser als Kupferoxyd, und kann sogar letzteres aus seinen Verbindungen vertreiben, was mit der Affinität zusammenhängt; seine Verbindungswärme ist jedoch geringer als die des Kupferoxyds. Es folgt aus dem Obenstehenden, daß Affinität und Verbindungswärme unmöglich auseinander abzuleiten sind; es handelt sich hier nämlich um zwei ganz ungleichartige Größen: die Energie und die Affinität; und die eine mit der andern zu messen, scheint mir ebenso wenig erlaubt als bei geschlossenen galvanischen Ketten die elektromotorische Kraft gleich zu setzen, der Spannung der Elektroden bei geöffneten. Die Verbindungswärme giebt, als Differenz des Gehaltes an Energie, ein Maass für die Stabilität. Wasser <sup>1)</sup> mit der Verbindungswärme 29413 hat mehr Stabilität als Salzsäure, wo diese GröÙe 23783 beträgt. Die Zersetzung kann nur stattfinden, wenn die gleiche Menge Energie zugeführt wird, und die Zersetzung kann demzufolge bei ClH in einigen Fällen möglich seyn, in denen sie bei Wasser nicht stattfinden konnte. Hieraus folgt aber nicht, daß die Zersetzung wirklich eintrete, wenn nur diese Bedingung erfüllt ist; die chemische Affinität kommt auch in Betracht, wie das Beispiel vom Knallgas zeigt, wo die geforderte Energie in vollem Maasse vorhanden ist, ohne stattfindende Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur.

LäÙt sich also die Verbindungswärme nur als ein sehr unvollkommenes Maass der Affinität betrachten, so ist dieß ganz unmöglich, wo die Verbindung unter Wärmeabsorption stattfindet und die chemische Affinität also negativ seyn würde.

Bei dem oben betrachteten Beispiele vom Wasser sahen wir, daß die Affinität oder die Neigung zur Verbindung bei vorhandener Energie mit der Temperatur sich verändert und also eine veränderliche GröÙe ist. Ebenso verändert sie sich mit den verschiedenen Körpern. Wenn z. B. eine Säure eine andere aus ihren Verbindungen austreibt, hat die erstere eine gröÙere Affinität zur Basis als die

1) Debray, *Leçons de Chim. et de Phys.* p. 63, Mars 1861.



zweite. Meistens kommen hier jedoch, sowie stets bei der Präcipitation, Energie - Veränderungen vor, welche die Sache compliciren. Von reinen Affinitätswirkungen kann man nur sprechen, wo vor und nach der Verbindung die Energie-Menge dieselbe geblieben ist. Dieß findet nach Favre und Silbermann immer statt, wo zwei Salze in Auflösung sich gegenseitig ohne Präcipitation zersetzen. Oft ist es aber sehr schwer in diesen Fällen anzugeben, wie die Zersetzung statt greife.

Es ist zweifelsohne nicht leicht eine gute Definition von Affinität zu geben. Die gewöhnlich gegebene <sup>1)</sup>, daß sie nämlich die Kraft sey, welche die Körper zur Verbindung bringe, und den so gebildeten Körper in seinem Zustande erhalte, hat den Nachtheil eigentlich eine zweideutige Definition zu seyn; man kann zweifeln, ob beide immer nothwendig zusammenfallen müssen. Im Vorhergehenden wurde unter Affinität zweier Körper immer die ganze Wirkung, die sie aufeinander äußern, verstanden, nachdem man erst auf die Energie Rücksicht genommen hat. In dieser Hinsicht ist die Definition mehr negativ als positiv.

Die Anwendung der Theorie der Energie kann auch hier vielleicht zu einer bessern Einsicht führen. Die Verbindungen und Zersetzungen sind experimentell bekannt; diese hängen von zwei Ursachen ab, von welchen die eine, die Energie, zu bestimmen ist; und es kann also möglich seyn aus dem Resultate und der ersten Ursache, die zweite näher kennen zu lernen. Da diese Affinität aber zwischen je zwei Körper eine andere ist, so ist für dergleichen Untersuchungen eine genaue Bekanntschaft mit den specifischen Eigenschaften der verschiedenen chemischen Körper nothwendig. Weitere Betrachtungen gehören deshalb mehr zur Chemie als zur Physik.

Bemerkenswerth ist noch, daß die Function der Energie bei diesen Verbindungen sehr oft mit der des Stahl'schen Phlogistons zusammenfällt. Wie man sich im Kohlenstoff viel Phlogiston dachte, welcher bei der Verbrennung

1) Favre, *Thèses*, p. 1.

zu Kohlensäure entweiche, und dessen Menge mit der Verbrennungswärme zusammenhänge, so haben auch Kohlenstoff und Sauerstoff einzeln mehr Energie als die gebildete Kohlensäure, welche Differenz gleichsam die Verbrennungswärme angiebt. In dieser Hinsicht war die Phlogiston-Theorie ganz naturgemäfs.

Selbstverständlich war es unmöglich, die Anwendung der mechanischen Energie auf einige chemische Wirkungen in diesem kurzen Aufsätze in mehr als Hauptzügen anzugeben. Obenstehendes möge aber zum Beweise der Wichtigkeit dieses Theorems auf chemischem Gebiete hinreichen.

Maestricht, März 1864.

### VIII. *Ueber die optischen Eigenschaften des Carthamin; von H. W. Dove.*

(Monatsbericht d. K. Akad. d. Wiss. April 1864).

Im Bericht 1857 S. 209 habe ich eine Methode beschrieben durch binoculare Betrachtung den Eindruck eines lebhaften Farbenglanzes an Substanzen hervorzurufen, welche bei gewöhnlicher Beleuchtung keine Spur desselben zeigen. Die Methode besteht darin, daß man vor das eine Auge ein farbiges Glas hält, vor das andere ein anders farbiges, und durch beide ein Bild betrachtet, in welchem dieselben so neben einander gelegt sind, daß eine in der einen Farbe ausgeführte Figur auf dem farbigen Grunde der andern ausgeführt ist, wie es z. B. bei den Bildern der Fall ist, durch welche Wheatstone die Erscheinung der flatternden Herzen hervorruft. Diefes erinnerte mich daran, daß schillernde Seidenstoffe, welche man *changeants* nennt, weil Kette und Einschufs von verschiedener Farbe sind, ebenso Flügel gewisser Käfer, endlich die von Haidinger unter-

suchten dichroitischen Platinverbindungen, besonders die, welche im reflectirten Licht lebhaft grün, im durchgelassenen tief roth erscheinen, den Eindruck eines Glanzes erregen, welcher sich dem des Metalles sehr nähert. Auch wird ein schon vorhandener Metallganz durch eine Combination mit einer andern Farbe wesentlich erhöht, wie sich deutlich zeigt, wenn man dieselbe anlaufen läßt oder mit einer dünnen die Interferenzfarben hervorrufoenden Schicht galvanoplastisch überzieht. Hierher gehören ferner die vortheilhaften Veränderungen des Farbeneindrucks, welche man an frisch gegossenen Statuen wahrnimmt, nachdem sie längere Zeit der Wirkung der Atmosphäre ausgesetzt sind. Treten diese Veränderungen schnell hervor, so verlieren sie durch Verdunkelung bald an Schönheit, und man sieht daraus, daß eben die Farben in einem bestimmten Verhältniß zusammenwirken müssen, um den vortheilhaftesten Eindruck hervorzurufen.

Von dem im Handel als Tellerroth weniger rein vorkommenden Carthamin ist bekannt, daß es auf Tellern eingetrocknet einen gelblichen Metallganz und mit der Zeit eine grünliche Oberfläche erhält. Auf Glasplatten aufgetragenes Carthamin zeigt einen Schimmer von Bronze, welcher aber später verschwindet. Hr. Dr. Stahlschmidt hatte die große Güte mir eine Reihe von Glasplatten zu bereiten, in welchen reines Carthamin mit größtmöglicher Gleichförmigkeit aufgetragen ist. Sieht man durch sie hindurch, so erscheint die ganze Platte tief roth. Betrachtet man die einseitig belegte Glasplatte so im reflectirten Licht, daß das Carthamin die untere Seite bildet, so erscheint die Glasplatte gleichförmig grün. Hält man hingegen die Platte umgekehrt, daß das Tageslicht, welchem man den Rücken zuwendet, von der Carthaminschicht zurückgeschickt wird, so glaubt man eine polirte Messingplatte zu sehen. Trägt man das Carthamin auf ein blaues, gelbes, rothes oder grünes Glas, so verschwindet die im ersten Falle gesehene grüne Reflexionsfarbe, während im zweiten Falle der Metallganz unverändert erscheint. Derselbe entsteht

also durch die Combination des reflectirten grünen Lichtes und aus dem Innern zerstreuten rothen.

Das reflectirte grüne Licht erscheint in bedeutender Intensität, wenn man die Platte in der Lage, wo die Carthaminschicht die Unterlage bildet, durch ein Nicol'sches oder das von mir S. 18 dieses Bandes beschriebene polarisirende Prisma betrachtet. Dieses wirkt in der Reflexionsebene so, wie ein Nicol'sches Prisma senkrecht auf dem Hauptschnitt. Der Grund dieser Vertiefung der Farbe ist die Fortschaffung des auf der äußern Oberfläche des Glases in der Reflexionsebene polarisirten Lichtes. Ist hingegen die Carthaminschicht nach Oben gekehrt, so zieht die Drehung des Nicols das gelbliche Licht allmählich immer mehr ins Grün. Durchgelassenes polarisirtes Licht depolarisirt das Carthamin sehr schwach, bei sehr schiefer Incidenz wird dasselbe elliptisch.

Bei dieser Gelegenheit will ich nachträglich bemerken, daß das von mir angegebene polarisirende Prisma vorzugsweise bei Versuchen mit strahlender Wärme Vortheile darbietet. Ich habe dasselbe oft der concentrirten Sonnenwärme in der Weise ausgesetzt, daß der einfassende Kork anfang zu brennen, ohne daß das Prisma selbst irgend Schaden erlitt. Bei Anwendung Nicol'scher Prismen in Saccharimetern leiden dieselben bei starker Annäherung einer Flamme oft dadurch, daß die verbindende Schicht des Canadabalsam blasig wird. Dasselbe gilt bei Untersuchungen über Polarisation der strahlenden Wärme. Als analysirende Vorrichtung hat das Nicol'sche Prisma den Vorzug, daß das Object stehen bleibt, während in dem von mir construirten es sich als Spiegelbild dreht. Als polarisirende Vorrichtung empfiehlt sich das letztere aber durch die Größe des Sebfeldes. Vor dem Foucault'schen hat es den Vorzug, daß bei diesem sich leicht in die trennende Zwischenschicht trübende Feuchtigkeit niederschlägt, während die Oberflächen des von mir construirten sich stets leicht reinigen lassen.

# IX. Ueber die optischen Eigenschaften des Quarzes von Euba; von H. W. Dove.

(Monatsbericht d. K. Akad. d. Wiss. April 1864).

Es ist bekannt, daß die isochromatischen Curven sowohl optisch einaxiger als zweiaxiger Krystalle in Zwillingsskrystallen eine verwickeltere Form annehmen. Ich habe im Jahre 1835 bereits gezeigt, daß es Kalkspathzwillinge giebt, welche senkrecht auf die optische Axe des umschließenden geschliffen, im innersten Ringe vollständig die zu einer 8 geschlungene Lemniscatenform zweiaxiger Krystalle zeigen, und habe durch Einschalten eines Glimmerblattes zwischen zwei genau centrirte, einzeln das regelmäßige Ringsystem gebende Platten die Erscheinung nachgebildet. Es ist klar, daß, wenn nur so zusammengesetzte Krystalle für die optische Untersuchung zugänglich wären, der Nachweis, daß der Kalkspath einaxig sey, Schwierigkeiten darbieten würde. Die merkwürdige Erscheinung, welche ich (Pogg. Ann. Bd. 35, S. 380) beschrieben habe, daß die von Nörremberg am Gyps und Borax entdeckte Unsymmetrie der Farbenerscheinungen in den Ringsystemen der beiden Axen am Diopsid sich nicht zeigt, ist von Hrn. Ewald darauf zurückgeführt worden, daß die in ihm gesehenen Ringsysteme wirklich zwei verschiedenen mit einander verwachsenen Individuen angehören. Diefs ist ein sehr schöner Beleg dafür, daß durch Zwillingsverwachungen Erscheinungen hervorgerufen werden können, welche sich nicht in dem Krystallsysteme zeigen, dem der Krystall angehört, sondern denen entsprechen, die das Bezeichnende eines andern Systems sind. Wie mannigfach, verwickelt, aber in ihren prachtvollen Verschlingungen der Farbencurven doch symmetrisch die durch Aufeinandererschichtung von Krystallplatten entstehenden Erscheinungen werden können, darüber erstaunte gewiß jeder, welcher die schönen Glimmerpräparate von Nörremberg zu sehen Gelegenheit hatte.

Dazu kommt noch, dafs, wie ich (Bericht 1861 S. 884) an dem Arragonit nachgewiesen habe, aufser den Farbencurven, welche zu dem Namen: idioecyclophanische Krystalle, Veranlassung gegeben haben, noch andere Interferenzfarben an der Berührungsfläche beider Individuen hervortreten, wie sie in dem Nicol'schen Prisma an der Gränze des dunkeln und hellen Raumes sich zeigen. Endlich kann die Gestalt der Farbencurven durch Verbiegung sich modificiren, wie es z. B. deutlich der Talk zeigt. Oeffnet sich unter solchen Umständen bei einem einaxigen Krystalle das schwarze Kreuz, so erinnert ein solcher Krystall an die Erscheinungen eines zweiaxigen mit kleinem Axenwinkel. Diefs macht es wünschenswerth, in solchen Fällen ein entscheidenderes Prüfungsmittel zu erhalten, als der Anblick der Curven oder des sie durchschneidenden Kreuzes.

Das von mir (Bericht 1860 S. 104) beschriebene Dichrooskop giebt ein solches an die Hand. Bei diesem wird die zu unterscheidende Krystallplatte von zwei senkrecht auf einander polarisirten verschieden farbigen Lichtmengen durchstrahlt und dann durch die gewöhnliche analysirende Vorrichtung betrachtet. Die polarisirende ist ein Glassatz, von welchem das durch ein farbiges Glas, z. B. ein tief rothes, gehende Licht durch Reflexion polarisirt wird, während von einem dem Glassatz parallelen Spiegel zurückgesendetes ein anders farbiges z. B. grünes Glas durchdringt und dann durch Brechung senkrecht auf die Reflexionsebene polarisirt wird. Hier legen sich also nicht zwei complementäre Ringsysteme einander neutralisirend über einander, sondern zwei verschieden farbige, eins mit dunklem, das andere mit hellem Kreuz. Das letztere erscheint daher intensiv gefärbt, die Farbencurven aber überdecken einander vollkommen regelrecht dem Unterschiede der Wellenlängen entsprechend. Diefs erfolgt, wenn der zu untersuchende Krystall ein wirklich zweiaxiger ist. Ist er es hingegen nur scheinbar durch Unregelmäßigkeiten der Bildung oder eingewachsene Zwillingseindividen, so braucht man ihn nur in der Weite des deutlichen Sehens im Apparat zu betrach-

ten. Man sieht im ersteren Falle unregelmäßig begränzte Flecke der einen Farbe auf dem farbigen Grunde der andern, im zweiten die Gestalt des eingewachsenen Individuum in ähulicher Weise scharf begränzt. Das erste zeigt sich in dem durch sein gebrochenes Kreuz besonders bekannten Beryll, das letztere im Arragonit.

Brewster hat zuerst gezeigt, daß die Amethyste Combinationen rechts und links drehender Quarze sind. Ich habe später dasselbe von den Bergkrystallen mit beiderlei Trapezflächen, denen mit abwechselnden matten und glänzenden Stellen auf den Pyramidalflächen und den sehr seltenen mit abwechselnden grünen und röthlichen Stellen auf denselben Flächen nachgewiesen, welche sämmtlich sich von den Amethysten vorzugsweise dadurch unterscheiden, daß die rechts und links drehenden Individuen keilartig hinter einander liegen, so daß die Airy'schen Spiralen hier unmittelbar in größter Schärfe hervortreten und in einander, wie bei Umkehrung einer Doppelplatte, übergehen. Wie mannigfach diese Abwechselung werden kann, geht aus einem (Pogg. Ann. 40, S. 607) von mir damals untersuchten Krystalle hervor, welcher in einer auf die Axe senkrecht geschliffenen Platte die Figur zeigte, welche gewisse Kalkspathzwillinge zeigen, nämlich bei parallelen Nicols acht in einer Kreisperipherie herumliegende gleich weit von einander abstehende schwarze Flecke, bei gekreuzten Nicols hingegen das durch das schwarze Kreuz getheilte Ringsystem, aber in den vier Quadranten des innern Ringes vier symmetrisch in der Mitte derselben liegende schwarze Punkte. Zur Hervorbringung dieser Erscheinung sind, wie leicht ersichtlich, wenigstens fünf aufeinanderfolgende Individuen nöthig, von denen ein Paar rechts drehend, ein Paar links drehend seyn muß.

In einem (Pogg. Ann. Bd. 121 S. 326) erschienenen Aufsatz »über den Quarz von Euba und über optische Zweiaxigkeit tetragonaler und hexagonaler Krystalle« bezeichnet Hr. Breithaupt diesen Quarz als optisch zweiaxig. Hr. G. Rose hatte Krystalle dieses Fundortes von Hrn. Breit-



haupt erhalten und bat mich, dieselben optisch zu untersuchen. Bei der Kleinheit der Individuen bot dieß einige Schwierigkeit dar, aber schon in einer gewöhnlichen Turmalinzege zeigte sich das Ringsystem des Bergkrystalls mit farbiger Mitte deutlich, aber die verzogene Gestalt der Ringe deutete auf eine zusammengesetzte Bildung.

Ob ein Bergkrystall einfach oder zusammengesetzt ist, läßt sich bei größeren Platten daraus beurtheilen, daß man ihn aus der Weite des deutlichen Sehens in einen Polarisationsapparat betrachtet. Ist er nämlich einfach, so erscheint die ganze Platte in der Farbe des Centralfleckes gleichförmig gefärbt, ist er hingegen zusammengesetzt, so sind in der sonst gleichförmig gefärbten Platte, die zusammengesetzten Stellen farblos oder schwarz, häufig aus Weiß in Schwarz wie bei übereinandergelegten Keilen eines rechts und links drehenden Individuum übergehend. Bei der Kleinheit der Platten zeigte sich zwar, daß der Krystall zusammengesetzt war, aber nicht in welcher Weise. Die Platten wurden daher unter ein Schiek'sches Mikroskop mit polarisirender Vorrichtung gelegt und hier erschien besonders die eine Platte genau, wie die gewöhnlichen Amethyste. Von der Anordnung der Farben wird man sich eine sehr deutliche Vorstellung auf folgende Art bilden können. Man denke sich ein gleichseitiges Dreieck mit den von den Ecken desselben nach seinen Schwerpunkt gezogenen geraden Linien, dann die Ecken durch den Seiten parallel gezogene Gerade abgestumpft. Der Umfang stellt die Krystallplatte dar, in welcher die drei durch den Schwerpunkt gezogene Geraden gleichförmig aber verschieden gefärbte Räume trennen.

Die von mir untersuchten Krystalle geben also genau dieselbe Erscheinung, welche die Amethyste zeigen. Daß bei diesen, wenn man sie unmittelbar vor der analysirenden Vorrichtung vorbeiführt, gerade an den Stellen, welche im Mikroskop als abwechselnd dunkle und helle parallele Gerade sich darstellen, das Kreuz sich abwechselnd schließt und zu hyperbolischen Aesten öffnet, ist eine Jedem, wel-



cher Amethyste mehrfach untersucht hat, bekannte Erscheinung.

Unterscheiden sich also die Quarze von Euba von den übrigen, so könnte es nur durch die Weite der Ringe seyn, welche mir, mit einer gleich dicken Platte eines gewöhnlichen Quarzes verglichen, grösser schien. Aber die mir zur Verfügung stehenden Individuen waren zu einer messenden Untersuchung nicht geeignet, welche von denen angestellt werden kann, welchen dazu geeignetere zur Hand sind. Die Uebereinstimmung mit Amethyst ergab sich besonders an einer Amethystplatte, welche auch nach dem Urtheile Anderer, denen ich diese Versuche zeigte, fast als identisch bezeichnet werden mußte.

Bei meiner ersten Arbeit über die Bergkrystalle hatte ich die Gelegenheit mehrere hundert Platten, welche zu Brillen verschliffen werden sollten, zu untersuchen. Ich habe in den seitdem verflossenen 28 Jahren alle mir zugänglichen Bergkrystalle, Rauchquarze und Amethyste untersucht und glaube daher mit den Modificationen, welche aus rechts und links drehenden Theilen zusammengesetzte Quarze zeigen, vertraut zu seyn. Für die behauptete Zweiaxigkeit des Eubaer Quarzes dürfen daher strengere Beweise verlangt werden, als die bei jedem Amethyst sich zeigende Oeffnung des Kreuzes in oft bläulich erscheinende Hyperbeln. Hr. Breithaupt führt an, daß Hr. Bergrath Jenzsch sowohl links drehende als rechts drehende Individuen beobachtet habe. Diese müssen also nicht zusammengesetzt seyn, da dies doch wohl sonst angeführt wäre, indem der Sinn der Drehung für das vorwaltende Individuum gelten würde. Ob und wie bei diesen die Zweiaxigkeit ermittelt, ist leider nicht erwähnt. Es wäre sehr wünschenswerth, daß dies geschehe, da hier von einem Oeffnen des Kreuzes zu hyperbolischen Aesten nicht die Rede seyn kann.

X. Ueber die mehrfachen Bilder in ebenen Glasspiegeln; vom Dr. S. E. Stratingh  
in Warnsveld bei Zütphen.

Eine allgemein bekannte Erscheinung bei der Reflexion an ebenen Glasspiegeln ist das Doppelwerden des Bildes, sobald man recht schief in den Spiegel nach irgend einem Gegenstande sieht. Man braucht, um dies zu beobachten, bloß die Flamme eines Lichtes in jedem gewöhnlichen Spiegel zu betrachten. Man bemerkt dann zwei Bilder: das eine durch Reflexion an der Vorderfläche des Glases entstanden, das andere an der amalgamirten Hinterfläche. Das Bild an der Vorderfläche des Glases ist weniger intensiv, als das zweite, das auf der besser reflectirenden Amalgamschicht geformt wird. In Elementarwerken über Physik wird auch angegeben, wie die Stellung beider Bilder zu bestimmen sey. Das Bild der Vorderfläche des Glases finde man auf die bekannte Weise ebensoweit hinter der Vorderfläche, als der leuchtende Gegenstand vor dem Spiegel liegt. Das Bild der Hinterfläche dagegen liege ebenso weit hinter dieser Fläche, als der leuchtende Punkt davor liegt. Der Unterschied in den Entfernungen beider Bilder sey also gleich der zweifachen Dicke des Glases.

Unter anderem findet man diese Vorstellung bei Ganot in seinem *Cours de Physique: Les miroirs métalliques, n'ayant qu'une surface réfléchissante, ne donnent jamais qu'une image unique; or, il n'en est plus ainsi des miroirs de verre, dont les deux surfaces réfléchissent, mais inégalement. En effet, appliquez un objet quelconque, une pointe de crayon, par exemple, contre une glace épaisse, et regardez obliquement cette pointe: vous verrez d'abord une image très faible en contact même avec elle; puis, au delà, une autre beaucoup plus intense. La première image est due à la lumière, qui se réfléchit sur la surface antérieure de la glace, c'est à dire sur le verre, tandis que la seconde est donnée par la*

lumière qui, pénétrant dans le verre, se réfléchit sur la couche de tain dont est recouverte la face postérieure. Quant à la différence d'intensité des deux images, elle est facile à expliquer: le verre étant très-diaphane, il ne se réfléchit sur la première face du miroir qu'une faible quantité de lumière qui donne l'image la moins intense; au contraire, la plus grande partie de la lumière incidente, pénétrant dans la masse, se réfléchit sur la couche de tain et donne l'image la plus éclatante.

L'expérience ci-dessus donne un moyen simple de mesurer l'épaisseur d'une glace. En effet, l'image la plus intense devant paraître derrière la couche de tain à la même distance qu'est la pointe du crayon en avant, il s'ensuit que l'intervalle entre la pointe du crayon et la pointe de son image représente le double de l'épaisseur du miroir. Si donc celle-ci paraît être de six millimètres, par exemple, on en conclura que l'épaisseur réelle du verre est de trois millimètres <sup>1)</sup>.

Wenn in neu erschienenen Werken eine einfache Erscheinung so dargestellt wird, ist es wohl der Mühe werth, den Irrthum aufzudecken. Wir wollen das von Ganot genommene Beispiel mit dem Bleistifte beibehalten, und durch Berechnung nachweisen: 1) dafs die angegebene Messung der Dicke des Glases nicht möglich ist, 2) dafs die Bilder keine gegenseitig bestimmte Stellung einnehmen und 3) dafs die Zahl der Bilder nicht auf zwei beschränkt, sondern unbestimmt ist.

Sey *BS* (Fig. 1 Taf. V) der Durchschnitt eines Spiegels von 3 Millim. Dicke. Das Auge des Beobachters mit einer Pupillweite von einem Mllm. befinde sich gerade zehn Mllm. vor dem Spiegel, und sehe in der Richtung *AS* das erste schwächere, in der Richtung *AT* das zweite hellere Bild. Die Stelle *S*, wo die Bleistiftspitze und zugleich das damit zusammenfallende erste Bild sich befindet, sey uns nicht bekannt, ebenso wenig die Stelle des zweiten Bildes. Wir

1) A. Ganot, *Cours de physique à l'usage des gens du monde*: Paris 1863, §. 283.

nehmen blofs an: das Auge sehe das zweite Bild unter einem Winkel von  $45^\circ$ , m. a. W. der Strahl  $AT$  mache einen Winkel von  $45^\circ$  mit dem Perpendikel auf der Ebene des Spiegels. Da  $AT$  der in der Luft ausfahrende Strahl  $TC$  ist, so wird der Winkel, den  $TC$  im Glase mit der Senkrechten macht, leicht gefunden aus der Brechungsformel für den Uebergang von Luft in Glas:  $\sin r = \frac{2}{3} \sin i$ . Also, da  $i$  hier  $45^\circ$ :  $\sin r = \frac{2}{3} \sin 45^\circ$ ,  $r = 28^\circ 7' 32''$ .

$TC$  ist ferner der reflectirte Strahl  $SC$ . Die Stelle  $S$  des ersten Bildes wird also bestimmt seyn, wenn man den Abstand  $BS$  zwischen  $S$  und dem Projectionspunkte  $B$  des Augenpunktes  $A$  auf den Spiegel kennt.  $BS$  besteht aus  $BT$  und  $TS$ , wovon  $BT = AB \times \tan 45^\circ = AB = 10$  Mllm. und  $TS = \text{Spiegeldicke} \times 2 \times \tan r = 2 \cdot 3 \cdot \tan 28^\circ 7' 32'' = 3,20714$  Millim. Also  $BS = 13,20714$  Millim.

Da  $S$  jetzt bestimmt ist, mufs, um das zweite Bild, das in  $H$  liegen wird, zu finden, noch ein Strahl von  $S$  ausgehen in der Richtung  $SD$ , der bei  $D$  reflectirt wird und bei  $E$  austritt, um bei  $U$  die Pupille zu erreichen. Zur Auffindung der Winkel  $i'$  und  $r'$  dieses Strahls hat man folgende Daten:  $ME + ES = BT + TS - BM = 12,20714$  Mllm. Hieraus ergibt sich:  $r' = 26^\circ 47' 34,2''$  und also  $i' = 42^\circ 32' 36'',32$ ; wobei wirklich  $ME = 9,177264$  Mllm.,  $ES = 3,029875$  Mllm. und  $MS = 12,207139$  Mllm.

Die gesuchte Stelle des zweiten Bildes ist also offenbar der Schnidepunkt  $H$  der verlängerten Linien  $AT$  und  $UE$ . Fällt man von  $H$  das Perpendikel  $HK$  auf die Vorderfläche des Spiegels, so sind  $HK$  und  $KS$  die Coordinaten von  $H$ , auf die Linien  $BS$  und  $SS'$  bezogen, die auf folgende Weise leicht gefunden werden.

$$KH : AB = KT : BT \quad KH : UM = KE : ME$$

$$KT - KE = ET = TS - ES = 0,17726 \text{ Mllm.}$$

$$\text{wonach } KH = KT \text{ und } KH = \frac{UM \times ET}{UM - ME} = 2,154579 \text{ Mllm.}$$

$$KS = TS - TK = TS - HK = 1,052561 \text{ Mllm.}$$

Es hat sich also ergeben, dafs das zweite Bild, statt

um die zweifache Dicke des Spiegels hinter der Vorderfläche zu liegen, sich noch *vor der amalgamirten Hinterfläche befindet.*

Dafs dies noch mehr der Fall ist, sobald die Stellung des Auges gegen den Spiegel schiefer wird, wird sich zeigen, wenn man statt  $i = 45^\circ$  anzunehmen, einen grösseren Werth nimmt für den Winkel, den  $AT$  mit dem Einfallslothe macht, z. B.  $83^\circ 41' 22'', 09$ . Dabei ist  $r: 41^\circ 30' 1'', 94$ .  $BT$  oder  $10 \cdot \text{tang } i$  wird dann:  $90,4265$  Millim.  $TS$  oder  $2 \cdot 3 \cdot \text{tang } r$  wird  $5,3084$  Millim. und  $BS = 95,7349$  Millim. Die Lage von  $S$  ist jetzt bestimmt; um das zweite Bild aufzufinden hat man noch einen Strahl nöthig. Sey  $SD$  mit dem Winkel  $r' = 41^\circ 29' 41'', 83$  dieser Strahl, der bei  $D$  als  $DE$  reflectirt, als  $EU$  ausfährt mit dem Winkel  $i' = 83^\circ 37' 57'', 27$ , um ungefähr in  $U$  die Pupille zu erreichen.  $ES = 2 \cdot 3 \cdot \text{tang } r' = 5,3074$  Millim.  $EM = 10 \cdot \text{tang } i' = 89,6119$  Millim.  $MS = 94,9193$  Millim.

Die Coordinaten von  $H$  findet man auf gleiche Weise als vorher:

$$KH: AB = KT: BT \quad KH: UM = KE: ME$$

$$TK - EK = TE = TS - ES = 0,0010 \text{ Millim.}$$

wonach

$$KH = \frac{AB}{BT} \times KT \text{ und } KT = \frac{BT \times TE}{BT - ME} = 0,11100 \text{ Millim.}$$

$$\text{Also } KH = 0,01227 \text{ Millim.}$$

$$KS = TS - KT = 5,1974 \text{ Millim.}$$

$KH$  hat also einen viel kleineren Werth bekommen, während  $KS$  grösser ist als im ersten Beispiele. Das zweite Bild liegt hier nahezu unmittelbar an der Vorderfläche des Spiegels, aber weiter entfernt vom Punkte  $S$ , oder dem ersten Bilde, als im vorher betrachteten Falle. Mehrere Werthe des Winkels  $i$  in die Rechnung aufzunehmen, wird wohl nicht nothwendig seyn. Wir dürfen jetzt bereits als erwiesen betrachten: *dafs die beiden Bilder gegeneinander keine unveränderliche Stelle einnehmen.* Dieser Umstand entzieht uns ganz und gar die Möglichkeit, aus den Stellen der beiden Bilder einen Schluss zu ziehen in Bezug auf die Dicke des Glases.

Wir wollen jetzt das dritte, vierte usw. Bild aufsuchen.  
 Im erst genommenen Beispiele hatten wir  
 die Spiegeldicke gleich . . . . . 3 Millim.  
 die senkrechte Entfernung des Auges vom  
 Spiegel gleich . . . . . 10 "  
 die Entfernungen des ersten Bildes von  
 dem Projectionspunkte des Auges:  $BS$  13,20714 "  
 do. do.  $MS$  12,20714 "

Behalten wir diese Werthe bei der Aufsuchung der  
 weiteren Bilder bei. Wir haben gesehen dafs das zweite  
 Bild entstanden ist durch die Zusammenwirkung von Strah-  
 len, die von  $S$  ausgingen unter einem Winkel  $r' = 26^\circ$   
 $47' 34'',2$  bis zu einem Winkel  $r = 28^\circ 7' 32''$ . Von die-  
 sem Punkte  $S$  aus, gehen nach der Hinterfläche des Spie-  
 gels noch andere Strahlen unter einem solchen Winkel,  
 dafs sie erst an der Hinterfläche, dann an der Innenseite  
 der Vorderfläche, abermals an der Hinterfläche reflectirt  
 werden und zuletzt ausfahren in die Luft und das Auge des  
 Beobachters erreichen. Diese Strahlen sind es, die zusam-  
 men das dritte Bild darstellen. Zur Auffindung des so be-  
 schaffenen Strahles, der gerade in  $A$  ankommt, hat man  
 folgende Daten (*Fig. 2* Taf. V):

$$BN + NS = 13,20714 \text{ Millim. und } \sin i = \frac{3}{2} \sin r.$$

Oder auch:

$$10 \times \tan i + 4 \cdot 3 \cdot \tan r = 13,20714 \text{ Millim.}$$

Hieraus ergibt sich

$$r = 24^\circ 13' 23'',5 \text{ und } i = 37^\circ 59' 1'',6,$$

wobei wirklich

$$NS = 5,398852 \text{ Millim. } BN = 7,808297 \text{ Millim.}$$

$$BS = 13,20714 \text{ Millim.}$$

Der Strahl, der unter einem Winkel  $r = 24^\circ 13' 23'',5$  von  
 $S$  ausgeht, und nach dreimaliger Reflexion unter dem Win-  
 kel  $i = 37^\circ 59' 1'',6$  in die Luft austritt, trifft hiernach die  
 Pupille im Punkte  $A$ .

Zur Auffindung eines anderen Strahles, der in  $U$  das  
 Auge treffen wird, hat man ebenso:

$$MN' + N'S = BS - BM = 12,20714 \text{ Millim. und } \sin i = \frac{3}{4} \sin r'.$$

Oder:

$$10 \times \tan i + 4.3 \tan r' = 12,20714 \text{ Millim.}$$

Woraus sich ergibt:

$$r' = 22^\circ 49' 40'' \text{ und } i = 35^\circ 35' 14'', 5.$$

$$N'S = 5,05118 \text{ Millim. } MN' = 7,15596 \text{ Millim. und}$$

$$MS = 12,20714 \text{ Millim.}$$

Sonach trifft dieser zweite Strahl das Auge gerade in *U*.

Die gesuchte Stelle des dritten Bildes ist offenbar der Schnidepunkt *H* der verlängerten Linien *AN* und *UN'*. Man ziehe wieder das Perpendikel *HK*, dann sind *HK* und *KS* die Coordinaten von *H*, auf die Linien *BS* und *SS'* bezogen. Wie früher ist:

$$HK : AB = NK : BN. \quad HK : UM = N'K : MN'.$$

$$NK - N'K = NN' = NS - N'S = 0,347672 \text{ Millim.}$$

$$HK = \frac{AB}{BN} \times NK. \quad NK = \frac{BN \times NN'}{BN - MN'}.$$

$$NK = 4,161539 \text{ Millim.}$$

$$\text{Also } HK = 5,329637 \text{ Millim.}$$

$$KS = NS - NK = 1,237313 \text{ Millim.}$$

Von demselben Punkte *S* aus gehen ferner nach der Hinterfläche des Spiegels andere Strahlen unter einem solchen Winkel, daß sie dreimal an der Hinterfläche, zweimal an der Innenseite der Vorderfläche reflectirt werden und zuletzt ausfahren und das Auge des Beobachters erreichen. Diese Strahlen sind es, die zusammen das vierte Bild darstellen. Wie früher hat man zur Auffindung des Strahles, der in *A* das Auge trifft, die Daten (Fig. 3 Taf. V):

$$BO + OS = 13,20714 \text{ Millim. und}$$

$$\sin i = \frac{3}{4} \sin r.$$

$$\text{Oder: } 10 \times \tan i + 6.3 \tan r = 13,20714 \text{ Millim.}$$

Hieraus ergibt sich:

$$r = 20^\circ 53' 57'', \quad i = 32^\circ 20' 59'', 2, \quad OS = 6,873229 \text{ Millim.,}$$

$$BO = 6,333903 \text{ Millim., } BS = 13,207132 \text{ Millim.}$$

Für den Strahl, der in *U* das Auge trifft hat man:

$$MO' + O'S = 12,20714 \text{ Millim. und } \sin i' = \frac{3}{4} \sin r'.$$



Oder auch:  $10 \times \tan i' + 6.3 \cdot \tan r' = 12,20714 \text{ Millim.}$

Hieraus ergibt sich:

$$r' = 19^\circ 33' 58'', 1, \quad i' = 30^\circ 9' 58'', 2, \quad MO' = 5,80964 \text{ Millim.}$$

$$OS = 6,39752 \text{ Millim. und } MS = 12,20716 \text{ Millim.}$$

Der Schneidepunkt  $H$  der verlängerten Linien  $AO$  und  $UO'$  ist die gesuchte Stelle des vierten Bildes.  $KH$  und  $KS$  sind wie früher die Coordinaten. Man hat:

$$OK - O'K = OO' = OS - OS' = 0,47570 \text{ Millim.}$$

$$HK = \frac{AB}{BO} \times OK \quad OK = \frac{BO \times OO'}{BO - MO'} = 5,747220 \text{ Millim.}$$

$$\text{Also: } HK = 9,075320 \text{ Millim.}$$

$$KS = OS - OK = 1,126009 \text{ Millim.}$$

Ferner gehen von  $S$  Strahlen aus, welche nach viermaliger Reflexion an der Hinterfläche und dreimaliger Reflexion an der Innenseite der Vorderfläche ausfahren und das Auge erreichen. Diese Strahlen bilden das fünfte Bild. Wie früher hat man zur Auffindung des Strahles, der gerade in  $A$  ankommt (Fig. 4 Taf. V):

$$BP + PS = 13,20714 \text{ Millim. und}$$

$$\sin i = \frac{2}{3} \sin r.$$

Oder auch:

$$10 \times \tan i + 8.3 \cdot \tan r = 13,20714 \text{ Millim.}$$

Hieraus ergibt sich:

$$r = 18^\circ 12' 58'', \quad i = 27^\circ 57' 47'', 19, \quad BP = 5,308837 \text{ Millim.}$$

$$PS = 7,898278 \text{ Millim., } BS = 13,207115 \text{ Millim.}$$

Für den Strahl, der in  $U$  das Auge trifft, hat man:

$$MP' + P'S = 12,20714 \text{ Millim. und } \sin i' = \frac{2}{3} \sin r'.$$

Oder auch:

$$10 \times \tan i' + 8.3 \cdot \tan r' = 12,20714 \text{ Millim.}$$

Hieraus ergibt sich:

$$r' = 16^\circ 59' 13'', 8, \quad i' = 25^\circ 59' 29'', 03, \quad MP' = 4,875467 \text{ Millim.}$$

$$P'S = 7,331658 \text{ Millim., } MS = 12,207125 \text{ Millim.}$$

Die gesuchte Stelle des fünften Bildes ist wieder der Schneidepunkt  $H$  der verlängerten Linien  $AP$  und  $UP'$ .  $HK$  und  $KS$  sind die Coordinaten. Man hat:

$$PK - P'K = PP' = PS - P'S = 0,566620 \text{ Millim.}$$



$$HK = \frac{AB}{BP} \times PK \quad PK = \frac{BP \times PP}{BP - MP} = 6,941166 \text{ Millim.}$$

Also:  $HK = 13,074739 \text{ Millim.}$

$$KS = PS - PK = 0,957112 \text{ Millim.}$$

Es ist klar, daß nichts uns hindern wird, auch noch das 6., 7. usw. Bild zu finden: *die Zahl der Bilder ist also unbestimmt.*

Begnügen wir uns mit den fünf berechneten Bildern, und vergleichen wir deren respective Lagen, dann lassen sich dieselben in Bezug auf die Linien  $BS$  und  $SS'$ , oder die Vorderfläche des Spiegels und den senkrechten Schnitt des Spiegels im Punkte  $S$ , auf folgende Weise zusammenstellen.

		Hinter der Vorderfläche.		Senkrecht entfernt von $SS'$ .
Das I. Bild liegt	0	Millim.	0	Millim.
" II. " "	2,154579	"	1,052561	"
" III. " "	5,329637	"	1,237313	"
" IV. " "	9,075320	"	1,126009	"
" V. " "	13,074739	"	0,957113	"

Bringt man nach diesen Zahlen die fünf Bilder in Zeichnung, so sieht man (Fig. 5 Taf. V): daß Bild I im Spiegel an derselben Stelle 1 gesehen wird; Bild II wird im Spiegel am Punkte 2 gesehen, Bild III an 3, IV an 4, V an 5. Es wird also deutlich, daß das Auge die Bilder alle sehen muß in dem Theile des Spiegels, der zwischen dem Punkte  $S$  und der Projection des Auges  $B$  liegt; kein einziges Bild kann je gesehen werden in dem Spiegeltheile jenseits des Punktes  $S$ .

Durch die wiederholte Reflexion und durch die Brechung verlieren die Bilder so schnell an Lichtintensität, daß sie bald nicht mehr gesehen werden; in unserem Falle ist sogar das dritte Bild bereits sehr schwer zu entdecken. Nimmt man aber statt der Bleistiftspitze einen leuchtenden Gegenstand, z. B. die Flamme eines Lichtes, als Object, daß die Bilder giebt: so sind dieselben in vielen Fällen ganz deutlich bis zehn oder zwölf an Zahl zu unterscheiden.

Die beste Weise den Versuch anzustellen ist diese: Man stelle in einem dunklen Zimmer ein brennendes Licht in die Nähe eines Spiegels, die Flamme in derselben Höhe mit dem Theile des Spiegels, wo man die Bilder zu sehen wünscht, lege das Auge unmittelbar an den Spiegel an, und sehe recht schief hinein. Das Licht braucht nur etwa einen Fuß vor der verlängerten Spiegelebene zu stehen, es kann dagegen ein Paar Schritt vom Beobachter entfernt seyn. Um nicht gehindert zu werden durch die Einfassung des Spiegels, kann man den Versuch noch besser anstellen mit kleinen Stücken Spiegelglases an GröÙe von einigen Zollen, welche man entweder irgendwo an eine Wand hinstellt, oder auch mit der Hand an die Außenseite des Auges hält; während die Flamme auf gleiche Höhe mit dem Spiegelglase und dem Auge gestellt seyn muß, so daß man bei dem Glase hinwegsehend, die Flamme gerade vor sich hat. Je schiefier die Richtung, worin man nach den Spiegel hinsieht (welcher Zweck durch weitere Entfernung des Lichtes zu erreichen ist) desto heller sind die Bilder, desto weiter rücken sie auseinander. Es ist sogar nicht nothwendig, daß das Glas amalgamirt sey; Spiegelglas allein ist hinreichend und giebt die Erscheinung reiner. Bei dem amalgamirten Glase ist das zweite Bild meist intensiver als das erste, das dritte aber ist weniger intensiv als das zweite, das vierte ist schwächer als das dritte, usw. Beim Glase ohne Amalgamschicht auf der Rückseite ist das erste Bild immer das am meisten intensive der ganzen Reihe, während die übrigen Bilder der Reihe nach an Lichtintensität abnehmen.

Man kann die Lage dieser Bilder ungefähr auf dieselbe Weise berechnen, der wir soeben für die Bilder der Bleistiftspitze gefolgt sind. Wir haben diese Berechnung ausgeführt für einen Spiegel von 3 Millimeter Dicke, vor dessen Ebene das linke Auge (Centrum der Pupille, diese als ein Millimeter breit gesetzt) in einer Entfernung von 10,5 Millimeter angenommen wird, während die Flamme des Lichtes (bei der Berechnung ist dafür ein einziger leuch-

tender Punkt angenommen) sich 100 Millim. vor der verlängerten Vorderfläche des Spiegels befindet, und die Entfernung der Projection des Auges auf die Spiegelebene von der Projection des leuchtenden Punktes 1000 Millim. beträgt. Das erste Bild, das durch einfache Reflexion auf der Vorderfläche entsteht, liegt symmetrisch mit dem leuchtenden Punkte, also 1000 Millim. hinter der Vorderfläche in der Verlängerung der Projectiionslinie des leuchtenden Punktes an den Spiegel. Die Coordinaten des zweiten, dritten usw. Bildes in Bezug auf die Vorderfläche des Spiegels und die verlängerte Projectiionslinie des leuchtenden Punktes sind hier zusammengestellt.

Bild	I	liegt	Hinter	0	Senkrecht entfernt von
			der Vorderfläche.		der Projectiionslinie.
			100		Millim.
"	II	"	100,01278	"	5,19287
"	III	"	100,02603	"	10,38170
"	IV	"	100,03963	"	15,56709
"	V	"	100,05375	"	20,74799
"	VI	"	100,06829	"	25,92527
"	VII	"	100,08241	"	31,10633
"	VIII	"	100,09879	"	36,26753
"	IX	"	100,11447	"	41,43501
"	X	"	100,13104	"	56,59484

Bringt man diese zehn Bilder in Zeichnung, so wird es klar, daß man Bild I im Spiegel sieht am Punkte 1 (Fig. 6, Taf. V), Bild II an 2, III an 3 usw. Also kann das zweite, dritte, vierte Bild nur in dem Theile des Spiegels gesehen werden, der zwischen der Stelle 3 des ersten Bildes und dem Projectiionspunkte des Auges liegt: m. a. W. wenn man, wie im hier angeführten Beispiele, mit dem linken Auge in einen Spiegel sieht, der sich an der Aufsenseite desselben Auges befindet, so liegen die übrigen Bilder an der linken Seite des ersten Bildes und scheinbar näher am Auge als dieses (Fig. 7 Taf. V). Sieht man mit dem rechten Auge in einen Spiegel, der sich an der Aufsenseite des rechten Auges befindet, so liegen

die, auf das erste folgenden Bilder an der rechten Seite dieses ersten und ebenso scheinbar dem Auge näher als dieses.

Mir ist kein Werk über Physik zur Hand gekommen wo diese Stellung der Bilder ausführlich behandelt wird. Gewöhnlich stellt man sich zufrieden mit der Angabe, daß eine Reihe Bilder von abnehmender Lichtstärke gesehen werde, ohne über deren Stellung in Bezug auf das Auge weiter einzugehen.

Darin mag vielleicht die Ursache liegen, daß die Erscheinung, die ich jetzt beschreiben werde, bisher übersehen worden ist.

Wenn man sich mit einem Spiegel und einem Lichte versehen hat, um den Versuch der mehrfachen Bilder anzustellen, und die Bilder richtig so gesehen hat, wie wir oben angegeben haben, braucht man den Spiegel bloß eine so veränderte Stellung zu geben, daß was Oben war Unten wird, während übrigens Alles gleich bleibt, um sofort auch eine ganz andere Stellung der Bilderreihe zu erhalten. Die Anzahl der Bilder ist noch eben so groß, die Lichtstärke der Bilder hat nicht abgenommen, aber statt daß man die *schwächeren Bilder* in dem Theile des Spiegels sieht, der zwischen dem Projectionspunkte des Auges und dem ersten Bilde liegt, *zeigen sie sich in dem Theile des Spiegels jenseits der durch das erste Bild eingenommenen Stelle, und stellen eine Reihe dar, welche sich vom Beobachter entfernt.*

Mit anderen Worten: sieht man mit dem linken Auge in den Spiegel (der an der Außenseite des Auges gedacht wird) so liegen die abnehmenden Bilder an der rechten Seite des ersten Bildes und anscheinend weiter vom Auge als dieses (Fig. 8 Taf. V). Sieht man aber mit dem rechten Auge in den Spiegel (der wieder an der Außenseite des Auges angebracht seyn muß), so liegt die Reihe der abnehmenden Bilder links vom ersten Bilde und anscheinend weiter vom Auge.

Diese Erscheinung läßt sich bei den meisten Spiegeln

beobachten, wenn man sich nur die Mühe giebt danach zu suchen.

Ich werde hier nicht auf eine Erklärung eingehen, da es möglich ist, daß dieses Phänomen bereits beschrieben und erklärt worden ist. Wenn aber nach Umlauf eines Jahres in diesen Annalen darüber keine Anweisung erfolgt, oder keine genügende Erklärung zum Vorschein kommt, werde ich den Gegenstand weiter verfolgen.

Februar, 1864.

**XI. Neuer Apparat um Schwingungen mit möglichst geringem Verluste ihrer Intensität vom tönenden Körper zum Ohre zu leiten;**  
*von Rudolph König.*

Vor längerer Zeit sprach Hr. Dr. Hiffelsheim zu mir den Wunsch aus, ein Instrument zu besitzen, welches eine genauere Analyse der Herztöne vorzunehmen gestatte. Ich ersann zu diesem Zwecke folgendes Instrument:

Ueber die beiden Flächen eines hölzernen Ringes *cd* (Fig. 9 Taf. V) von 10 Centim. Durchmesser spannte ich zwei Kautschuckmembranen *a* und *b*, welche durch eine seitlich im Ringe gebohrte Oeffnung *c* so aufgeblasen werden konnten, daß sie die Form einer Linse annahmen. Mit dieser Linse verschloß ich das eine offene Ende einer Messingröhre *dd* von etwa 50 Centim. Länge, in welcher sich ein Kolben *e* auf- und abbewegen konnte. Der Kolben war durchbohrt und gestattete somit mittelst einer in dieser Oeffnung befestigten Kautschuckröhre *ff* die zwischen dem Kolben und der Linse in der Röhre enthaltene Luftmasse *g* direct mit dem Ohre in Verbindung zu setzen, indem man das freie Ende dieser Kautschuckröhre *h* ins

Ohr hineindrückte. Die nach außen gewölbte Membrane *a* sollte nun gegen den zu untersuchenden tönenden Körper gedrückt werden, dem sie sich natürlich, welcher Form er auch seyn mochte, genau anschließen konnte; und die von ihr aufgenommenen Vibrationen mußten dann natürlich durch die hinter ihr befindliche, abgeschlossene Luftmasse auf die nach innen gewölbte Membrane *b* und von dieser durch die Luftmasse zwischen ihr und dem Trommelfelle auf das letztere geleitet werden.

Ich hatte bei dieser Construction zwei von Hrn. Prof. Helmholtz herrührende Mittel anzuwenden gesucht. Eine vollständig abgeschlossene Luftmasse, welche mit dem Ohre durch eine in dieses hineingedrückte Kautschuckröhre verbunden ist und deren geringste Bewegungen, Verdichtungen und Verdünnungen also mit großer Gewalt auf das Trommelfell wirken müssen, hat Hr. Prof. Helmholtz bekanntlich bei seinen Untersuchungen über die tiefsten vernehmbarsten Töne einer Saite angewendet, indem er das Innere des sonst ganz abgeschlossenen Resonanzkastens, auf dem die Saite aufgespannt war, in beschriebener Weise mit dem Ohre verband. Das zweite Mittel seiner Erfindung, welches ich zu benutzen gesucht, waren seine Resonatoren, vermittelst deren man so leicht jeden Klang oder jedes Geräusch in seine einfache Elemente zerlegen kann. Ich hoffte nämlich, daß die zwischen der Linse und dem Kolben eingeschlossene Luftmasse wie die eines Resonators wirken, und man somit dahin kommen würde, bei Veränderung derselben vermittelst des Kolbens, die einzelnen, das ganze Geräusch zusammensetzenden Töne herauszuerkennen.

Sey es nun aber, daß die im Herzgeräusche enthaltenen primären Töne zu schwach sind oder vielleicht auch tiefer als die ganze, in der Röhre enthaltene, Luftmasse, genug, als ich mit Hrn. Dr. Hiffelsheim den Apparat prüfte, gelang es uns nicht, diese einzelnen Töne aus dem ganzen Klange herauszuhören, sondern die Größe der Luftmasse schien vollständig gleichgültig zu seyn. Hr. Dr. Hiffels-

heim war jedoch so überrascht von der Klarheit, mit der die Herztöne zum Ohre gelangten, daß er mir erklärte, der Apparat würde ein weit bequemerer und besseres Stethoskop abgeben als das sonst gebräuchliche, wenn man, ohne der Wirkung zu schaden, seine Dimensionen genügend verringern könnte.

Die Versuche, welche ich nun in dieser Richtung aufstellte, ergaben, daß der Durchmesser der Linse ohne Nachtheil bis auf 5 Centim. verringert werden konnte, und die große Röhre mit dem Kolben des ersten Apparates ersetzte ich durch eine kleine, halbkugelförmige Kapsel *d* (Fig. 10 Taf. V stellt sie, linear genommen, in halber GröÙe dar), in welche die Linse hineingedrückt wird. An ihrer Wölbung ist diese Kapsel mit einem Ansatzröhrchen versehen, das dazu dient die Kautschuckröhre *f* zu befestigen, welche die Verbindung zwischen dem inneren Luftraume und dem Ohre bilden muß. Ein kleiner Hahn *c*, welcher seitlich im Ringe befestigt ist, über den die beiden Membranen gespannt sind, dient dazu, dieselben zur Linse aufzublasen, wenn man sich des Instrumentes bedienen will und nach dem Gebrauch desselben die Luft wieder ausströmen zu lassen. Ein Deckel schützt die Membrane vor Beschädigung, wenn man das Instrument in der Tasche trägt.

Indem ich Membranen von verschiedener Dicke versuchte, fand ich bis zu einer gewissen Gränze keinen Unterschied in den Resultaten; wohl aber zeigte die durch das Aufblasen bewirkte Spannung der Membranen einen großen Einfluß auf dieselben, so daß man gut thun wird mit jedem Instrumente in dieser Beziehung erst einen Versuch anzustellen, der ja aber bald gemacht ist, da man an sich selbst experimentiren kann.

Es muß natürlich den Fachmännern vorbehalten bleiben, das Instrument vom ärztlichen Standpunkte aus zu beurtheilen, und ich kann in dieser Beziehung nur sagen, daß diejenigen Herren Aerzte, denen ich es bis jetzt zeigte, sich äußerst günstig über dasselbe aussprachen, es höchst practisch und bequem fanden; was aber die rein akustische



Wirkung des Apparats verlangt, so ist diese der Art, daß der Gebrauch des Instrumentes sich nicht nur auf die Untersuchung der Herzöne wird beschränken dürfen. Schwerhörigen und doch musikalischen Personen wird es z. B. sehr angenehm seyn, die Töne des Claviers sehr verstärkt zum Ohre zu bringen. Wenn man die aufgeblasene Linse an den Resonanzboden drückt, während die Kautschuckröhre im Ohre befestigt ist, so hört man die Töne mit mächtiger Gewalt ins Ohr schlagen. — Auch wenn man unmittelbar gegen die Membrane sprechen läßt, kommen die Worte stärker ins Ohr als bei den gewöhnlichen Hörrohren. — Um diese letzte Wirkung hervorzubringen hat man übrigens statt der Linse nur eine einfache Membrane nöthig.

Paris, Mai 1864.

---

XII. *Zur Kritik der Wundt'schen Theorie des binocularen Sehens;*  
*von Dr. Ewald Hering.*

---

Im 120. Bande dieser Annalen (S. 171 bis 176) hat Hr. Wundt eine Erwiderung auf meine Kritik seiner Theorie des Binocularsehens gegeben, die mehrfacher Berichtigung bedarf.

Hr. Wundt hatte seine Theorie vorzugsweise auf die Behauptung gestützt, man könne binoculare *identisch* gelegene Nachbilder nach Belieben doppelt sehen, und *erheblich different* gelegene zur Verschmelzung bringen, wenn man nur die passende Stellung der Augen und der »Projectionsebene« zu wählen wisse. Da dieses Doppelt- und Einfachsehen aber bekanntlich nicht möglich ist, so hatte ich Hrn. Wundt darauf aufmerksam gemacht, daß er sich getäuscht habe. Hierüber wäre nun, da Jeder sich leicht



selbst davon überzeugen kann, sofern er es nicht schon weiß, nichts weiter zu sagen, wenn nicht Hr. Wundt neuerdings behauptet hätte, „dafs verschiedene in optischen Versuchen sehr geübte Beobachter ausnahmslos ein mit dem seinigen übereinstimmendes Resultat erhalten hätten“. Gegenüber dieser Behauptung, durch welche beiläufig gesagt die betreffenden Herren nicht wenig compromittirt sind, sey erwähnt, dafs neuerdings auch Hr. Volkmann (Physiol. Unters. im Gebiete der Optik) die Behauptungen des Hrn. Wundt in der gründlichsten und ausführlichsten Weise widerlegt hat, und dafs Hr. Helmholtz denselben ebenfalls in sofern ein Dementi gegeben, als er sich (Archiv f. Ophthalmologie IX, II) als Anhänger der Identitätslehre dokumentirt hat, was er in keiner Weise gekount hätte, wenn er die Beobachtungen des Hrn. Wundt nicht für Täuschungen gehalten hätte.

Hr. Wundt glaubte den Horopter berechnet zu haben, und ich hatte ihn darauf hingewiesen, dafs dies nicht der Fall sey. In Hinblick auf eine, seitdem von Hrn. Helmholtz gegebene analytische Horopterberechnung <sup>1)</sup> hat nun Hr. Wundt zugegeben, dafs er sich verrechnet habe. Es hatte aber weiter hin Hr. Wundt Beobachtungen angegeben, die seinen falschen Horopter empirisch bestätigen sollten und allerdings vortrefflich zu der falschen Rechnung gestimmt hätten, wenn sie richtig gewesen wären, die aber zu dem richtigen Horopter nicht stimmen <sup>2)</sup> und auch in der That nur auf Mangel an Exactheit beruhen. Es überrascht nun nicht wenig, dafs Hr. Wundt zwar seinen Horopter aufgibt, nicht aber die Beobachtungen, die ihn bestätigen sollten, und dafs er sich damit beruhigt, „dafs wohl die Zukunft lehren werde, wie seine Beobachtungen aus

1) Dafs auch diese Rechnung ein unrichtiges Allgemeinergebnis geliefert hat, habe ich im vierten Hefte meiner Beiträge zur Physiologie bewiesen. Die allgemeine Horoptercurve hat nicht zwei, sondern nur einen Zweig und sie ist vom dritten Grade.

2) Wohl zu bemerken selbst dann nicht, wenn man erhebliche individuelle Abweichungen von dem der Horopterberechnung zu Grunde gelegten Schema annimmt.

der mathematischen Horoptertheorie abgeleitet werden können. Was auch die Zukunft lehren möge, ihre Bestimmung haben diese Beobachtungen nun jedenfalls verfehlt.

Die wiederholte Behauptung des Hrn. Wundt, daß man zwar mit identischen Stellen bald einfach bald doppelt sehe, daß man aber gleichwohl daraus, ob ein Außenpunkt einfach oder doppelt erscheine, schliessen könne, ob er sich auf identischen Stellen abbilde, d. h. im Horopter liege, oder nicht: diese Behauptung richtet sich selbst. Meine Erwartung, daß man auf solche Widersprüche nur hinzuweisen brauche, um sie für immer unmöglich zu machen, hat sich nicht erfüllt.

Wenn Hr. Wundt sagt, es handle sich beim Stereoscopiren offenbar nicht um ein beliebiges Vernachlässigen nahe zusammenliegender Doppelbilder, sondern um eine gesetzmäßige Verschmelzung derselben zu einer einheitlichen Vorstellung, so ist dieß ebenso richtig, als es schon oft gesagt worden ist. Ich habe *nie* die Ansicht ausgesprochen, daß es nicht so sey. Ebenso richtig und oft wiederholt ist die Bemerkung, daß das Einfachsehen mit nicht genau identischen Stellen eher gegen, als für die Identität zu sprechen scheint. Dem habe ich *nie* widersprochen, aber ich habe gesagt, der Umstand, daß die stereoskopische Verschmelzung nicht identisch liegender Bilder nur möglich ist, wenn die Differenz ihrer Lage eine gewisse enge Gränze nicht überschreitet, spreche *für*, nicht *gegen* die Identität. Oder hat Hr. Wundt auch nur versucht, dieß aus seiner Projectionstheorie zu erklären? Lassen sich einmal die Projectionslinien der differentesten Stellen zur Durchschneidung bringen, so sieht man aus der Projectionstheorie nicht ein, warum nicht auch die entsprechenden Bilder einfach erscheinen. Und doch thun sie es bekanntlich nicht.

Das Folgende sage ich nur ungern, weil es eigentlich ganz wo anders hingehört, als in eine Zeitschrift für Physik. Es ist nur für Hrn. Wundt und diejenigen bestimmt, welche seine Erwiderung gelesen und ihm dennoch geglaubt haben sollten.

Ich hatte beiläufig eine von Hrn. Wundt gegebene falsche Formel dahin corrigirt, daß dieselbe nach der Correctur folgendermassen lautete

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}{2g}$$

Da, wie Hr. Wundt angiebt, in seiner Abhandlung durch einen Schreib- oder Druckfehler die Winkel  $m$  und  $n$  auf die *Verticale* statt auf die *Horizontale* bezogen worden sind, so muß man in obiger Gleichung statt der Tangenten die Cotangenten setzen, und die Formel lautet demnach

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(\operatorname{cotg} m + \operatorname{cotg} n)}{2g}$$

Hr. Wundt gesteht nun zu, seine Formel sey falsch gewesen, erklärt aber meine Formel ebenfalls und zwar für „ganz unbedingt falsch, mögen nun die Winkel  $m$  und  $n$  sich auf die *Verticale* oder die *Horizontale* beziehen“. Die richtige Formel aber heiße:

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}{2g \operatorname{tg} m \operatorname{tg} n},$$

welche Gleichung, wie man sieht, mit der meinigen identisch ist; denn vereinfacht lautet sie

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(\operatorname{cotg} m + \operatorname{cotg} n)}{2g},$$

Da aber Hrn. Wundt nicht bekannt gewesen zu seyn scheint, daß  $\frac{1}{\operatorname{tg} x} = \operatorname{cotg} x$  und somit auch

$$\frac{\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n}{\operatorname{tg} m \operatorname{tg} n} = \operatorname{cotg} m + \operatorname{cotg} n,$$

so ist ihm auch die Identität der beiden Gleichungen ein Geheimniß geblieben; er erkennt seine Gleichung in der vereinfachten Gestalt nicht wieder und erklärt sie auf derselben Seite erst für definitiv richtig und dann für ganz unbedingt falsch. Bei mäßiger Vertrautheit mit den Elementen der Trigonometrie hätte sich dies also vermeiden lassen.

Nach dieser Erörterung darf ich wohl voraussetzen, daß Hr. Wundt nunmehr aufrichtig mein Bedauern über die

Bemerkung theilen wird, die er an seine vermeintliche Entdeckung eines von mir begangenen Rechnungsfehlers geknüpft hat.

Hr. Wundt hat auch auseinandergesetzt, wie er früher zu seiner falschen und jetzt zu seiner richtigen Formel gelangt sey. Die falsche Formel sey entstanden aus folgender Gleichung:

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(l \operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}{2g \operatorname{tg} m \operatorname{tg} n - l(l \operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}$$

Der Fehler sey nun der gewesen, daß er  $l = 1$  gesetzt habe, während » $l$  jedenfalls eine im Vergleich zu  $s$  verschwindende GröÙe sey«. Berücksichtige man dies, so gehe obige Gleichung in folgende (d. i. nämlich die richtige) über:

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}{2g \operatorname{tg} m \operatorname{tg} n}.$$

Also im Nenner des Bruches setzt Hr. Wundt  $l = 0$ , und somit fällt das zweite Glied des Nenners weg, im Zähler aber wird  $l$  einfach weggelassen; denn, denkt Hr. Wundt wenn  $l$  Nichts bedeutet, so genügt es,  $l$  wegzustreichen. Statt also die interessante Gleichung  $\operatorname{tg} \pi = 0$  zu erhalten, findet Hr. Wundt — die richtige Gleichung.

Indeß scheint Hr. Wundt selbst geföhlt zu haben, daß diese Art, richtige Formeln mit Hölfe grober Rechnungsfehler zu ermöglichen, nicht die eleganteste und präcise ist, denn er sagt weiter: »Ich hatte die Formel trigonometrisch abgeleitet. Die Ableitung läßt sich aber eleganter und präciser auf analytisch-geometrischem Wege gehen«.

Ob, wie dies meine persönliche Ueberzeugung ist, Hrn. Wundt's Beobachtungen ebenso unzuverlässig sind, wie seine Rechnungen, muß der geehrte Leser selbst nachsehen: ich kann mich nur auf meine Beobachtungen berufen, wie Hr. Wundt auf die seinigen<sup>1)</sup>.

1) In einer Anmerkung sagt Hr. Wundt: »Was Hr. Hering über die Unmöglichkeit sagt, daß ein Winkel durch Projection vom monocularen auf das binoculare Sehfeld verschwinde, ist irrigh« Man erinnere sich, daß Hr. Wundt binoculares Sehfeld die im Fixationspunkte zur

Halbirungslinie des Convergenzwinkels der Gesichtslinien senkrecht stehende Ebene, monoculares Sehfeld aber die im Fixationspunkte auf einer Gesichtslinie senkrecht stehende Ebene nennt. Nun meint Hr. Wundt, es könne vorkommen, daß eine z. B. auf dem monocularen Sehfeld des linken Auges gelegene, durch den Fixationspunkt gehende und zur Durchschnittslinie des monocularen und binocularen Sehfeldes geneigte Linie aus einem Punkte der linken Gesichtslinie (Knotenpunkt) so auf das binoculare Sehfeld projectirt werden könne, daß die Projection der Linie auf diesem Sehfelde keinen Winkel mit der Durchschnittslinie der beiden Sehfelder einschließt, d. h. also mit dieser Linie zusammenfällt. Er verweist mich auf Hrn. Meißner, »welcher diese Projectionen richtig ausgeführt habe.« Soll ich erst sagen, daß diese Verweisung bei einem offenbaren geometrischen Fehler nicht am Platze ist? Hr. Meißner hat überdies etwas ganz anderes berechnet. Er nahm im monocularen Sehfelde die Linie als die relativ Senkrechte, welche rechtwinklich ist zum Durchschnitt des Sehfeldes mit der absoluten Horizontalebene, gleichviel welche Neigung das monoculare Sehfeld zum Horizonte hatte; Hr. Wundt aber nimmt als relativ Senkrechte die Linie, welche im Fixationspunkte senkrecht steht auf der durch Fixationspunkt und beide Knotenpunkte gelegten Ebene, und so mußte er es auch machen, wenn er die Neigungen der verticalen Trennungslinie zur Visirebene bei den Nachbildversuchen direct finden wollte. Daß Hr. Wundt diese Auffassung, die er ohne Zweifel gehabt hat, wie ich ihm leicht aus seinen Abhandlungen nachweisen kann, weiterhin mit der Auffassung des Hrn. Meißner vermengte, erklärt vielleicht die widersprechenden Angaben, die er über die Lage der verticalen Trennungslinien bei verschiedenen Augenstellungen macht, wie ich dies in meiner Kritik hervorgehoben habe.

### XIII. *Ueber die Löslichkeit der Stärke;* von C. Jessen.

#### Dritter Artikel.

Sehr wider meinen Wunsch sehe ich mich genöthigt, meinen beiden frühern Artikeln (diese Ann. Bd. CVI S. 497, Bd. CIX, S. 361) einen dritten folgen zu lassen. Die Thatsache, welche ich vertheidigt habe, nämlich:

dafs das Stärkekorn innerhalb äufserer, in kaltem Wasser unlöslicher Hüllen ein in kaltem Wasser lösliches Stärkemehl enthalte,

ist so einfach, und auf so leichte Weise durch Versuche festzustellen, dafs ich gehofft hatte, dieselbe würde jetzt endlich allgemein anerkannt seyn, um so mehr, als auch von Delffs gleichzeitig mit meinem zweiten Artikel wieder (Neues Jahrb. für Pharm. Bd. XIII, S. 146) eine so gründliche Darstellung dieser Verhältnisse erschienen ist. Leider ist diese Hoffnung noch immer so wenig erfüllt, dafs Hr. W. Kabsch in einer kürzlich erschienenen Schrift: »Ueber die Löslichkeit des Stärkemehls und sein Verhalten zum polarisirten Lichte, Zürich 1863« S. 70 unter No. 8 meint, geradezu behaupten zu dürfen: »Man ist nicht berechtigt anzunehmen, dafs die Stärke aus zwei verschiedenen Stoffen bestehe, von denen der eine — beim Zerreiben in kaltem Wasser löslich seyn soll, während der andere — für unlöslich gehalten wird«.

Man hätte bei einem solchen Ausspruche nun wohl erwarten dürfen, dafs der Verfasser einer Specialarbeit die Literatur über diese Fundamentalfrage der Zusammensetzung der Stärkemehlkörner gründlich studirt und die von so vielen Seiten angegebenen Versuche durch genaue Gegenversuche widerlegt hätte. Aber weder das eine noch das andere ist der Fall, denn alles, was sich hierüber auffinden läfst, ist folgendes:

»Dafs sich bei längerem Reiben der Stärke mit Wasser etwas löst, ist keiner Frage unterworfen (Reinsch, Delffs, Jessen, Guerin-Varry, Jaquelin, Redwood), aber diese Substanz findet sich nicht fertig in der Stärke vor, sondern wird erst durch die, während des Reibens hervorgebrachte Wärme erzeugt. Schon Knop vermuthet dies und in der That, wenn man Stärke in Zwischenräumen von 5 bis 10 Minuten immer 3 bis 4 Minuten lang reibt, so dafs keine bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet, und wiederholt dies so oft, dafs zuletzt 2 Stunden herauskommen; - und andererseits eine gleiche Menge Stärkemehl anhaltend <sup>1)</sup> 2 Stunden lang reibt mit feinem Quarzsand, geschlemmten Austerschaalen oder einem anderen feinen Pulver und prüft zuletzt die beiden erhaltenen schleimigen Massen, so wird man finden, dafs nach gehöriger Filtration in der ersten Flüssigkeit keine oder nur eine viel geringere Färbung durch Iodlösung erhalten wird als in der zweiten, obgleich die angewandte Kraft doch jedenfalls mindestens dieselbe gewesen. Ausserdem erscheint es auch wunderbar, warum sich durchaus nichts löst durch Schütteln der Stärke mit Wasser, wenn man dies auch noch so lange mit der grössten Geduld fortsetzt oder durch eine Maschine fortsetzen läfst; da doch die äussern Stärkeschichten nicht impermeabel für Flüssigkeiten sind. Die Wirkung der während des Reibens freiwerdenden Wärme ist also nach allem diesen (??) wohl unzweifelhaft und zugleich die Berechtigung zu der Annahme, dafs die geringe Lösung der Stärke in Wasser durch eine Ueberführung derselben mittelst der Wärme in eine lösliche Modification bewirkt wird. S. 68 bis 69.«

Die Behauptungen, welche Verfasser in diesen Zeilen aufstellt, lassen sich etwa folgendermassen übersichtlich ordnen.

- 1) Es giebt vom Stärkemehl eine in kaltem Wasser lösliche Modification.
- 2) Diese »Substanz« findet sich nicht fertig im Stärke-

1) »enthaltend« ist offenbar Druckfehler.

korn vor, denn sie wird durch Schütteln mit Wasser nicht aufgelöst.

- 3) Sie entsteht durch Einwirkung von Wärme.
- 4) Diese Wärme ist in den beschriebenen Fällen durch Reiben der Stärke unter Wasser hervorgerufen.

Für diese Sätze wird Knop als Autorität angeführt, indess mit Unrecht, denn nur auf dem 3. und 4. Satz bezieht sich die von diesem (Chem. Centralbl. 1860, S. 367) aufgeworfene Frage. Ich muß nun gestehen, daß ich die Äußerung, womit Knop die Anzeige von Delffs's und meinen Aufsätzen schloß, bisher nur für einen solchen flüchtigen Gedanken gehalten habe, wie er beim raschen Referiren über einen Gegenstand wohl einmal sich einstellt, um bei genauerer Prüfung wieder zu verschwinden. Abgesehen nämlich von allem anderen stützt Knop seine Hypothese auf *anhaltendes* Reiben, während ich in dem ersten meiner Artikel ausdrücklich 5 Minuten als hinreichend angegeben habe.

Dieser Verfasser hat sich die betreffenden Angaben auch nicht genauer ins Auge gefaßt. Aber abgesehen davon, hätte er nun, um die Richtigkeit oder wenigstens die Möglichkeit jener Hypothese zu erweisen, die Untersuchung darauf richten müssen:

- 1) bei welcher Temperaturerhöhung die angenommene Umbildung in lösliche Stärke erfolgt,
- 2) welche Temperaturerhöhung bei dem Reiben in Wirklichkeit eintritt.

Keins von beiden ist ermittelt, ja eines Thermometers ist nicht einmal gedacht. Dagegen giebt er vorher selbst an, daß erst bei 35 bis 40° C. die ersten Zeichen einer Wasseraufnahme in die Stärkekörner der Kartoffel sichtbar werden, und daß bei 65 bis 70° C. das völlige Aufquellen statthabe, während anderweitig 55 bis 60° C. als die niedrigste für das Zerplatzen der Stärkekörner der Kartoffel angegeben werden. (Vergl. z. B. Liebig und Kopp Jahresbericht für 1861 S. 714). Daß erst nach dem Zerplatzen Kleister, d. h. aufgelöstes Stärkemehl, im Wasser



sich findet, ist meines Wissens nirgends bestritten. Jedenfalls auflert Wasser, das eine Viertelstunde mit Stärkemehl auf 50 bis 52° C. erwärmt wurde, keine Einwirkung auf Iodlösung. Verf. muß es dennoch für möglich halten, daß eine Temperatur über 50° C. nicht bloß bei seinem ununterbrochenen, sondern auch bei dem unterbrochenen Reiben erreicht worden sey, denn er giebt zu, daß auch in dem letzteren Falle etwas lösliches Stärkemehl gewonnen werde. Sehen wir indeß auch davon ab, daß seine Annahmen schon mit dieser nothwendigen Folgerung unvereinbar sind, so gehört es doch unter die unglaublichsten Dinge, daß Wasser, und sey es auch die geringste Quantität, durch Reiben mit Stärkemehl in einem offenen Mörser auf 50 bis 60° C. erwärmt werden könne.

Nun sind aber, wie gesagt, nur *fünf Minuten* erforderlich, wenn man nämlich im Achatmörser eine kleine Menge Stärkemehl mit sehr wenig Wasser langsam, aber derbe reibt. Mit viel Wasser und in rauen Mörsern kann man freilich lange arbeiten, ohne daß die Stärkekörner vom Pistill gefast werden, zumal wenn man rasch und nicht drückend reibt. Daß keine namhafte Temperaturerhöhung bei so kurzer Zeitdauer statthat, bedarf eigentlich keines Nachweises. So erhielt ich z. B. schon nach zwei Minuten festen Reibens eine sehr deutliche Iodreaction in der theilweis abgossenen, sorgsam filtrirten Flüssigkeit, während ein sehr empfindliches in Zehntelgrade getheiltes Thermometer unmittelbar nach rascher Entfernung des Pistills in der Flüssigkeit der Reibschale, welche ich mit der linken Hand umfaßt hatte, 22°,1 C. zeigte. Diese Temperatur sank aber, nachdem ich eine Papierschicht zwischen Mörser und Hand eingeschoben hatte, trotz kräftigen und raschen, zehn Minuten lang fortgesetzten Reibens auf 21°,5 herab, während die Stärkekörner durch sehr viel gelöste Stärke in breiartigen Zustand gerathen waren. Unter diesen Umständen schienen mir genauere Temperaturmessungen für den vorliegenden Zweck nicht mehr erforderlich.

Daß aber in den beiden Versuchen des Verfassers die

»Kraft« die gleiche sey, ist augenscheinlich falsch, wenn, wie er angiebt, das eine Mal mit, und das andere Mal ohne Zusatz von Kalk u. dergl. gerieben ist; die nutzbringende, d. h. auf die einzelnen Stärkekörner einwirkende Kraft ist natürlich im letzteren Falle eine viel bedeutendere. Der Versuch mit dem Schütteln erscheint so lange unbegreiflich, bis man die in den früheren Abschnitten entwickelte Theorie des Verfassers ins Auge faßt, das das ganze Stärkekorn ein gleichmäßiger Stoff sey, dessen äufere Schichten meist, aber keineswegs immer <sup>1)</sup> dichter seyen, als die innern. Diese Theorie erhält offenbar den Todesstofs, wenn vom Stärkekorn etwas löslich wird, sobald die äufere Hülle verletzt wird, während das unverletzte Korn unlöslich bleibt. Noch leichter freilich wird sie durch jeden Kleister widerlegt, der ja immer voll der selbst in kochendem Wasser wenig oder gar nicht löslichen Hüllen ist. Aber über diesen Punkt schweigt unser Verfasser. Ich aber darf diese Zeilen mit der Behauptung schliessen, das auch diese weit hergeholte Beweisführung meine, schon oben ausgesprochene, Ansicht über die Natur der Stärkekörner in keiner Weise zu beeinträchtigen vermag, mit welcher unter andern auch die HH. Weifs und Wiesner (Wiener Sitzungsber. 1862, Bd. 46 S. 319) übereinstimmen, indem sie sagen: Die äufseren Portionen (Membranen?) aller Amyliumarten unterscheiden sich wesentlich von den inneren, indem sie in allen untersuchten Fällen als gefaltete Hüllen bei Behandlung mit Kupferoxydammoniak zurückblieben.

Eldena den 20. März 1864.

- 1) Bei sehr grofsen Körnern ... sind oft die äufsersten Schichten ... sehr zart und beziehungsweise weniger dicht als die innern Schichten S. 38.

*XIV. Ueber Versuche zur Bildung von festem Wasserstoffantimon; von Dr. E. Wiederhold.*

Neben dem Antimonwasserstoffgas hat man von verschiedener Seite die Existenz noch zweier anderen Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Antimon behauptet. So sollte nach Marchand <sup>1)</sup> eine antimonreichere Verbindung, welche dem flüssigen Phosphorwasserstoff entsprechen würde, dadurch gebildet werden, daß in eine concentrirte Salmiaklösung ein starker galvanischer Strom geleitet wird, bei welchem der negative Pol aus einem Antimonstäbchen besteht. Nach Schließung der Kette tritt bei diesem Versuche sofort eine lebhafte Gasentwicklung ein, welche von Zeit zu Zeit von kleinen Detonationen begleitet ist, namentlich beim Beginn der Zersetzung. Die zerplatzenden Gasblasen sollten mit lebhaftem Glanze und weißer Flamme verbrennen und hieraus schloß man auf die Beimischung einer selbstentzündlichen Antimonwasserstoffverbindung.

Böttger <sup>2)</sup> konnte bei Wiederholung des eben beschriebenen Versuchs ein selbstentzündliches Antimonwasserstoffgas nicht darstellen; er beobachtete nur die Bildung der Producte, welche bei der Elektrolyse jeder gesättigten Salmiaklösung auftreten, Wasserstoff und Ammoniak am negativen und Chlorstickstoff am positiven Pole. Mir ist es ebensowenig gelungen auf die beschriebene Weise ein selbstentzündliches Antimonwasserstoff zu erzeugen. Ich kann die Beobachtung von Böttger nur vollkommen bestätigen. Ein Verbrennen der Gasblasen mit weißer Flamme konnte ich in keinem Falle wahrnehmen. Die Explosionen und die Entzündung des Wasserstoffgases rühren offenbar von der Beimischung von Chlorstickstoff her, welcher in Folge der, bei der Elektrolyse eintretenden Wärmeentwicklung gleich nach seiner Bildung wieder zersetzt wird.

1) Journal für practische Chemie Bd. 34, S. 381.

2) Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt 1854 bis 1855.

Eine feste Verbindung des Antimons mit dem Wasserstoff sollte sich in ähnlicher Weise nach Ruhland <sup>1)</sup> durch elektrolytische Zersetzung des Wassers bilden, wenn man zum negativen Pol der Kette ein Antimonstäbchen wählt. Böttger <sup>2)</sup> vermuthete ferner, daß das Zerbersten des aus Chlorantimonlösung auf galvanischem Wege abgetrennten Antimons auf der Bildung eines festen Wasserstoffsantimons beruhe. Ich habe diese Versuche gleichfalls wiederholt, aber niemals die Verbindung in einer Quantität erhalten können, daß sich entscheidende Versuche damit hätten anstellen lassen.

Meine Untersuchungen über das Wasserstoffarsen <sup>3)</sup> veranlaßten mich, weiterhin zu versuchen, ob sich nach einer der dort beschriebenen Methoden die analoge Antimonverbindung bilden würde. Durch die Zersetzung einer Legirung von Antimon-Kalium oder Natrium erhielt ich ein durchaus negatives Resultat. Die Bildung der Legirung aus den Metallen ist an und für sich mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Die Metalle vereinigen sich beim Erwärmen unter Licht und Wärmeentwicklung und diese Erscheinung pflegt in der Regel, trotz aller Vorsicht, mit einer gefährlichen Explosion verbunden zu seyn, bei welcher die glühenden Metallkugeln weithin umhergeschleudert werden. Versucht man in den Fällen, wo keine Explosion stattfand, die Legirung durch Wasser oder Salzsäure zu zersetzen, so tritt nun regelmäsig, selbst wenn man den Versuch in kleinen Dimensionen anstellt, eine so heftige Reaction ein, daß die Flüssigkeit nach allen Richtungen verspritzt wird und an ein Sammeln der Zersetzungsproducte nicht zu denken ist.

Ich versuchte daher die Legirung auf eine andere Weise zu bilden. Erhitzt man ein Gemenge von Antimonoxyd mit in Stückchen geschnittenem Kalium oder Natrium im Verhältniß von 4 Aeq. Kalium auf 1 Aeq. Antimonoxyd

1) Schweiggers Journal Bd. 15, S. 418.

2) Diese Annalen Bd. 97, S. 334.

3) Diese Annalen Bd. 118, S. 615.

in einem Porcellantigel über der Spirituslampe, so geht die Reduction leicht und gefahrlos von statten und die am Boden des Tiegels befindliche Legirung hat sich nach dem Erkalten mit einer weissen Decke von Antimonoxyd-Kali überzogen. Wirft man die so erhaltene Legirung nebst Tiegel in eine grosse Schale mit destillirtem Wasser, so tritt nur eine unbedeutende explosionsartige Erscheinung ein, welche derjenigen sehr ähnlich, die durch Einbringen einer geringen Menge von wasserfreier Schwefelsäure in viel Wasser entsteht. Nach beendigter Zersetzung hat sich am Boden der Schale ein tief sammetschwarzes Pulver abgeschieden. Bei näherer Untersuchung erwies sich dasselbe als reines metallisches Antimon. Es verdient wohl hierbei bemerkt zu werden, dass beim Erhitzen des Pulvers keine Spur von einer Wasserstoffgasentwicklung wahrgenommen werden konnte. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass zwischen Arsen und Antimon in dieser Richtung ein wesentlicher Unterschied besteht, indem sich bei der Zersetzung des Wassers durch die Legirungen der erwähnten Leichtmetalle mit Antimon kein festes Wasserstoffmetall — wie dieses beim Arsen der Fall ist — bildet.

Ich versuchte hiernach die Bildung eines Wasserstoffantimons durch Behandlung einer Antimon-Zinklegirung mit Salzsäure zu bewerkstelligen. Verfäht man sowohl bei der Darstellung der Legirung (1 Gewichtsth. Antimon auf 5 Gewichtsth. Zink), sowie beim Zersetzen derselben durch Salzsäure, genau so, wie ich es beim Wasserstoffarsen angegeben habe, so erhält man ein Product, welches die Form der Granalien noch im wesentlichen beibehalten hat. Werden dieselben in einer Reibschale möglichst fein zerrieben, so erhält man ein graphitartig glänzendes und ebenso abfärbendes Pulver von grauschwarzer Farbe. Erhitzt man die im Wasserbade getrocknete Substanz gelinde so entbindet sie reines Wasserstoffgas nebst etwas Wasser. Ausserdem aber enthält dieselbe noch eine in Säure unlösliche Legirung von Zink und Antimon, sowie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Chlorantimon. Die nächste

Aufgabe zur Reindarstellung des Wasserstoffantimon mußte dahin gerichtet seyn, entweder die Bildung der Zink-Antimonlegirung und der Antimonoxydverbindung zu verhindern oder eine Trennung derselben von dem eigentlichen Wasserstoffmetall vorzunehmen. Zahlreiche in dieser Richtung angestellte Versuche lieferten leider kein entscheidendes Resultat. Zur Entfernung der Antimonoxydverbindung versuchte ich einerseits statt Salzsäure zweifach verdünnte Schwefelsäure anzuwenden, wobei aber der Erfolg nahezu derselbe war. Andererseits behandelte ich den Rückstand von der Zersetzung mit concentrirter Weinsäurelösung in der Absicht die Antimonoxydverbindung in Lösung zu bringen. Das Resultat dieses Verfahrens war verhältnißmäßig günstig, doch gelang eine vollständige Trennung dadurch nicht. Der Bildung der in Säuren unlöslichen Antimonzinklegirung hoffte ich dadurch begegnen zu können, daß der Gehalt der zur Zersetzung verwendeten Legirung an Zink entsprechend erhöht wurde. Ich stellte deshalb eine große Anzahl von Legirungen her, von denen die eine immer an Zink reicher war als die vorhergehende, und setzte dieses so lange fort, bis der Zersetzungsrückstand kein Zink mehr enthielt. Es ergab sich hierbei das sehr bemerkenswerthe Resultat, daß mit dem größeren Zinkgehalt der Legirung auch der Wasserstoffgehalt des Rückstandes entsprechend abnahm, so daß z. B. der Zersetzungsrückstand einer Legirung von einem Gewichtstheil Antimon und 30 Gewichtstheilen Zink, welcher keine Spur Zink enthielt, beim Erhitzen auch kein Wasserstoffgas entwickelte. Den größten Wasserstoffgehalt besaß immer noch der Rückstand von der Zersetzung der ursprünglich angewendeten Legirung von einem Gewichtstheil Antimon mit 5 Gewichtstheilen Zink. Während dieser Versuche machte ich die Beobachtung, daß durch Abschlämmen des Rückstandes ein wasserstoffreicherer Product erhalten werden konnte und zwar lieferte dieses der specifisch leichtere Theil. Es liegt in der Natur der Sache, daß auf diesem Wege ebensowenig eine völlige Trennung zu bewirken war. Die vergleichs-

günstigsten Resultate wurden bei folgendem Verfahren erhalten. Die Legirung von einem Gewichtstheil Antimon und 5 Gewichtstheilen Zink wird mit zweifach verdünnter Schwefelsäure wiederholt so lange behandelt, bis eine Gasentwicklung nicht mehr eintritt, der specifisch leichtere Theil des Zersetzungsrückstandes wird vorsichtig abgeschlemmt mit Wasser gehörig ausgewaschen und dann mehrmals mit Weinsäurelösung behandelt, wiederum mit Wasser ausgewaschen und schliesslich im Wasserbade getrocknet. Die grösste Wasserstoffmenge, welche ich beim Erhitzen des so gewonnenen Rückstandes erhielt, betrug auf 1 Grm. der Substanz berechnet 0,00156 Grm. H.

Die Formel  $Sb_2H$  würde für 1 Grm. verlangen 0,00664 Grm. H. Da eine Reindarstellung des Wasserstoffmetalles nicht zu ermöglichen war, so lässt sich natürlich aus der gefundenen Wasserstoffmenge in keiner Richtung ein Schluss auf die Constitution der Wasserstoffverbindung ziehen. Dagegen muss die Frage entstehen, ob es sich wirklich um eine chemische Verbindung des Wasserstoffs mit dem Metall oder vielleicht nur um eine Verdichtung von Wasserstoff handele. Die Eigenschaften des Zersetzungsrückstandes bieten deshalb auch wohl nur in sofern ein Interesse, als sich Schlüsse für die eine oder andere Annahme daraus ziehen lassen. Der wasserstoffreichste Rückstand bildet, wie schon bemerkt ein graphitähnliches Pulver, welches in Wasser, Weingeist, Aether etc. unlöslich ist. Bei 200° C. entwickelt dasselbe reines Wasserstoffgas. In der Luft erhitzt, verglimmt der Rückstand und verwandelt sich dabei in ein Aggregat feiner Krystallnadelchen, welche aus Antimonoxyd bestehen, gemischt mit etwas Zinkoxyd und einer schwarzen Substanz (Bleisuboxyd? <sup>1)</sup>). Verdünnte Säuren und Alkalien verhalten sich indifferent. Salpetersäure, namentlich rauchende, löst den Rückstand beim Erhitzen auf, unter Abscheidung von Antimonsäure. Die Frage, ob chemische Verbindung oder nur Verdichtung, lässt sich hieraus mit Bestimmtheit nicht zur Entscheidung bringen. Einige

1) Aus dem Zink.

Umstände dagegen machen es meiner Ansicht nach im hohen Grade wahrscheinlich, daß der Rückstand wirklich eine chemische Verbindung des Wasserstoffs enthalte. Wenn man nämlich annimmt, daß der Wasserstoff von dem Rückstande nur verdichtet sey, so bliebe es jedenfalls auffallend, daß nicht auch Antimonwasserstoffgas gleichzeitig mit verdichtet sey, da sich dasselbe doch neben dem Wasserstoffgas in reichlicher Menge entbindet. Die Zersetzungstemperatur, welche der des Wasserstoffarsens gleich ist, sowie der Umstand, daß sich durch Abschlämmen ein an Wasserstoff reicheres Product erzielen läßt, scheinen mir ebenfalls für die Existenz eines Wasserstoffantimons zu sprechen.

Trotzdem meine zahlreich angestellten Versuche das gewünschte Resultat nicht zu Folge gehabt haben, trage ich doch kein Bedenken, dieselben zu veröffentlichen, weil die gewonnenen Resultate, wie ich glaube, in mehr als einer Hinsicht von allgemeinem Interesse seyn dürften. Ausgedehnteren Untersuchungen über das Verhalten des Wasserstoffs zu den Metallen — zu welchen diese Versuche einen kleinen Beitrag liefern sollen — wird es voraussichtlich vorbehalten bleiben, eine bestimmte Entscheidung über das Wasserstoffantimon zu treffen.

Cassel, Mai 1864.

## XV. *Ueber das Färbende im Smaragd.*

(Aus einem Briefe von F. Vöhler an Poggendorff.)

— Als Vauquelin im Smaragd Chromoxyd entdeckte, erklärte er dasselbe ganz natürlich für die Ursache der Farbe dieses Edelsteins. Hr. Lewy, der 1858 eine sehr gründliche Abhandlung über das Vorkommen und die Zusammensetzung der Smaragde von Muso in Neu-Granada



publicirt hat<sup>1)</sup>), ist dieser Ansicht nicht, sondern glaubt durch seine Versuche gefunden zu haben, daß das Färbende im Smaragd durch eine organische Substanz bewirkt werde, daher derselbe auch beim Glühen seine Farbe verliere. Da wir, Gustav Rose und ich, diese letztere Angabe bei Anwendung von Löthrohrhitze nicht bestätigt fanden, so gab dieß zu einigen andern Versuchen Anlaß, aus denen wir schliessen müssen, daß der Smaragd seine schöne Farbe in der That der darin enthaltenen kleinen Menge Chromoxyds verdankt.

Ein ganzes Stück von einem ziemlich tief grünen, aber wenig klaren Smaragd-Krystall von Muso, nach dem Trocknen bei 100° 6,971 Grm. schwer, wurde in einem Platintiegel eine Stunde lang in einem Windofen einer Glühhitze ausgesetzt, bei der Kupfer leicht schmilzt. Nach dem Erkalten zeigte der Stein noch vollkommen die ursprüngliche grüne Farbe, er war nur undurchsichtig geworden. Er wog nun 6,858 Grm., hatte also nur 1,62 Proc. an Gewicht verloren. (Lewy fand 1,66 Proc. Wasser und 0,12 Proc. organische Materie.)

Er wurde fein gerieben und mit kohlensaurem Alkali und etwas Salpeter geschmolzen. Bei Behandlung der Masse mit Wasser wurde eine gelbe Lösung erhalten, aus der nach bekannten Methoden 0,013 Grm. oder 0,186 Proc. vom Gewicht des Smaragds Chromoxyd abgeschieden werden konnten.

Lewy fand bei seinen Analysen so wenig Chromoxyd, daß er dessen Menge gar nicht angiebt; auch ist er der Ansicht, daß eine so kleine Menge unmöglich eine so intensiv grüne Farbe hervorbringen könne.

Um über diese Frage Aufschluß zu erhalten, wurden 6,971 Grm. fein geriebenes weißes Glaspulver mit 13 Milligramm Chromoxyd, als der in jener Menge Smaragds gefundenen Menge, vermischt und in einem Thontiegel, der, umgeben mit Kohlenpulver, in einem größeren stand, zusammengeschmolzen. Die wohlgeflossene klare Glasmasse

1) *Annal. de chim. et de phys.* III. Sér. T. LIII.

hatte dieselbe intensiv grüne Farbe, wie der angewandte Smaragd. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß 13 Gewichtstheile Chromoxyd nahe an 7000 Gewichtstheilen eines Silicats eine tief grüne Farbe zu ertheilen vermögen.

---

XVI. *Ueber zwei vermeintliche Meteorsteine in Griechenland; von P. A. Kesselmeyer.*

---

**H**r. Dr. Otto Buchner in *Gießen* empfing vor einigen Jahren von Hrn. Landerer in Athen Nachricht von einem etwa 3 Unzen schweren *Meteorstein*, welchen ein Mann aus *Thessalonik* in Athen für den Preis von 1000 Piastern zum Verkauf angeboten habe; ebenso soll ein Geistlicher auf dem *Berge Athos* einen *Meteorstein* besitzen.

Hr. Dr. Ad. Senoner in Wien war so freundlich, in Athen weitere Nachforschungen nach diesen beiden Meteorsteinen zu veranlassen und erfuhr, daß jener Stein aus *Thessalonik* 14 bis 15 Unzen soll gewogen haben, und zuerst bei Hof vorgezeigt und dem Könige Otto für 1000 Piaster zum Kauf angeboten worden sey. Der Besitzer behauptete, ihn in einer Tiefe von 6 bis 7 Fufs unter der Erde in Macedonien gefunden zu haben. Der Stein wäre äußerlich rauh, porös und schlackenartig gewesen und hätte das Ansehen eines Meteoriten. Er wäre sehr hart und gäbe am Stahle Funken; der Strich wäre glänzend stahlblau. Der Mann, der den Stein besafs, verschwand wieder, ohne ihn angebracht zu haben.

Der Stein vom *Berge Athos* dagegen soll nach dieser letzteren Mittheilung angeblich im Gewicht von 5 bis 6 Unzen seyn. Auch dieser Stein soll dem Könige Otto zum Kauf angeboten oder geschenkt worden seyn; doch war nichts Sicheres mehr darüber zu ermitteln.

Der einzige Meteorit, welchen das Museum zu Athen besitzt, ist ein Stück *Tula-Eisen*.

---

XVII. *Elektrisches Verhalten des Pyroxylin-Papiers.*

Hr. John Johnston, Prof. der Physik an der Wesleyan Universität in Connecticut, hat mir vor einiger Zeit eine Probe dieses Papiers (des s. g. elektrischen Papiers, auf dessen elektrische Erregbarkeit übrigens schon Schönbach aufmerksam gemacht hat) <sup>1)</sup> übersandt, begleitet von der Bemerkung, daß es nach seinen Versuchen durch Reiben mit Harz, Guttapercha, Schwefel und anderen Substanzen *negativ* werde. Die Beobachtung ist richtig und sie liefs sich an dem übersandten, sehr wirksamen Papier leicht bestätigen; allein sie ist nicht neu, sondern bereits vor länger als einem Jahrzehend von P. Riefs gemacht.

Derselbe giebt in seiner »*Lehre von der Reibungs-Elektricität*« Bd. II. S. 390 (Berlin 1853) folgende Spannungsreihe, in der jede Substanz gegen die vorhergehenden negativ ist.

Die Hand,  
Holz,  
Gold, Eisen, Kupfer,  
Kautschuck,  
Siegelack,  
Schwefel,  
Guttapercha,  
Elektrisches Papier,  
Collodium,  
Schiefsbaumwolle.

Prof. Silliman jun., der die Johnston'schen Beobachtungen bestätigend wiederholt hat, bemerkt dabei, daß das s. g. vulcanisirte Kautschuck die stärksten Wirkungen mit dem elektrischen Papier und der Schiefsbaumwolle gebe (Sillim. Journ. 1864, Jan.). P.

1) Ann. Bd. 68, S. 159.

XVIII. *Grundeis.*

Als Nachtrag zu seinem Aufsatz: »Ueber die Bildung des Eises im Meere« (diese Ann. Bd. 121, S. 513) theilt mir Hr. Prof. Edlund brieflich folgendes mit:

»Nach späteren Nachrichten aus Norwegen gefriert das Meer dort (unter 65° N. Br.) häufig in einer Tiefe von 200 Fufs. Man hat aus dieser Tiefe Eisstücke emporkommen gesehen, welche Erde und Steine mitführten, als Beweis, dafs dieselben am Boden gebildet waren. Diese Tiefe ist meines Wissens die grösste, bis zu welcher Eisbildung im Meere bisjetzt beobachtet worden ist.« P.

XIX. *Anwendung des Zeiodelits.*

Unter *Zeiodelit* versteht man ein durch Zusammenschmelzen von 20 bis 30 Theilen Stangenschwefel mit 24 Theilen Glas- oder Bimssteinpulver bereitetes Gemisch, welches eine steinharte, der Einwirkung der Luft und der stärksten Säuren widerstehende Masse bildet. Prof. R. Böttger empfiehlt daher dieselbe zur Anfertigung wasser- und säuredichter Zellen für galvanische Batterien <sup>1)</sup>. (Jahresbericht d. phys. Vereins zu Frankf. a. M. 1862 — 63.)

1) Besonders möchte die Masse wohl zu den Deckeln der Thonzellen brauchbar seyn; reinen Schwefel habe ich selbst schon angewandt, aber er ist zu spröde und brüchlich. P.